ТРУДЫ
Общества Естествоиспытателей при Императорскомъ Юрьевскомъ Университетѣ.

Schriften
herausgegeben von der Naturforscher-Gesellschaft bei der Universität Jurjeff (Dorpat).
XIV.

Изслѣдованія теплового расширенія водныхъ растворовъ

Георгія Ландезенъ,
привать-доцента Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Съ 6 таблицами.

Untersuchungen über die Wärmeausdehnung wässeriger Lösungen

von

Georg Landesen,
Privatdocent an der Kaiserlichen Universität Jurjew (Dorpat).

Mit 6 Tafeln.

Юрьевъ.
Типографія К. Маттисена.
1904.

Продается у К. Ф. Кёлера въ Лейпцигѣ и И. Андерсона бывш. Э. Ю. Каровъ въ Юрьевѣ.

Jurjeff (Dorpat).
Druck von C. Mattiesen.
1904.

In Commission bei K. F. Köhler in Leipzig und J. Anderson vorm. E. J. Karow in Jurjeff (Dorpat).

ТРУДЫ
Общества Естествоиспытателей при Императорскомъ Юрьевскомъ Университетѣ.

Schriften
herausgegeben von der Naturforscher-Gesellschaft bei der Universität Jurjeff (Dorpat).
XIV.

Изслѣдованія теплового расширенія водныхъ растворовъ

Георгія Ландезенъ,
приватъ-доцента Императорскаго Юрьевскаго Университета.

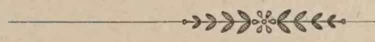
Съ 6 таблицами.

Untersuchungen über die Wärmeausdehnung wässeriger Lösungen

von

Georg Landesen,
Privatdocent an der Kaiserlichen Universität Jurjew (Dorpat).

Mit 6 Tafeln.



Юрьевъ.
Типографія К. Маттисена.
1904.

Продается у **К. Ф. Кёлера** въ Лейпцигѣ и **И. Андерсона** бывш. **Э. Ю. Каровъ** въ Юрьевѣ.

Jurjeff (Dorpat).
Druck von C. Mattiesen.
1904.

In Commission bei **K. F. Köhler** in Leipzig und **J. Anderson** vorm. **E. J. Karow** in Jurjeff (Dorpat).

Дозволено цензурою. — Юрьевъ, 27-го апрѣля 1904 года.

Оглавленіе.

Часть I.

Часть II.

Попытки многихъ изслѣдователей раскрыть опредѣленіемъ теплового расширенія растворовъ общую закономѣрность, которая существуетъ между этимъ явленіемъ расширенія и составомъ растворовъ, не привели къ удовлетворительнымъ результатамъ. Упавшій съ теоретической стороны интересъ къ опредѣленіямъ этого рода возросъ однако снова, послѣ того какъ Г. Г. Тамманъ указалъ на связь между зависящимъ отъ концентраціи приростомъ (ΔK) внутренняго давленія въ растворахъ противъ внутренняго давленія (Binnendruck K) въ чистомъ растворителѣ и явленіями при расширеніи растворовъ подъ вліяніемъ температуры.

Предварительная установка величинъ этихъ ΔK, возможность провести которую въ широкихъ размѣрахъ была дана замѣчательными простиравшимися до 3000 атмосферъ изслѣдованіями Amagat надъ упругостію и тепловымъ расширеніемъ воды и многихъ другихъ жидкостей въ зависимости отъ давленія, привела Г. Г. Таммана къ заключенію, что величины ΔK зависятъ и отъ температуры и что, хотя измѣненія ΔK съ температурой оказались градусовъ до 30 не велики, вліяніе этой зависимости ΔK при дальнѣйшемъ повышеніи температуры необходимо принять въ расчетъ.

Такъ какъ точность существующихъ въ литературѣ опредѣленій теплового расширенія водныхъ растворовъ выше 30^0 оказалась для установки измѣненій величиинъ ΔK въ зависимости отъ температуры недостаточной, мною и были предприняты новыя наблюденія надъ этимъ явленіемъ у водныхъ растворовъ отъ 30 до 100^0. Чисто техническія трудности принудили меня впослѣдствіи при постановкѣ наблюденій ограничить указанный интервалъ температурой 80^0.

Часть I.

Литература.

Тепловое расширеніе жидкостей, служило уже со второй половины 18-аго столѣтія, если не считать отдѣльныхъ попытокъ подобныхъ опредѣленій и единичныхъ наблюденій, сдѣланныхъ еще гораздо раньше [1]), неоднократно предметомъ изслѣдованія многихъ естествоиспытателей. Занятія этимъ вопросомъ были вызваны, какъ это видно изъ мотивировокъ самихъ авторовъ, чисто практическими потребностями и преслѣдовали въ началѣ почти исключительно практическія цѣли.

Съ теченіемъ времени сюда присоединяются различные научные вопросы, требовавшіе рѣшенія, особенно вопросы, возникавшіе при изслѣдованіи морскихъ теченій и температуръ въ глубинѣ морей. Всѣ эти различныя обстоятельства, вызывавшія въ первое время опредѣленія удѣльнаго вѣса и тепловаго расширенія жидкостей, ясно отразились на выборѣ тѣхъ жидкостей, которыя въ теченіи второй половины 18-аго и начала 19-аго столѣтія главнымъ образомъ подвергались подобнымъ изслѣдованіямъ, а именно различныя растительныя масла, соляные разсолы, спиртъ чистый или въ смѣси съ водой, купоросное масло, сѣрный эѳиръ, сѣроуглеродъ, морская вода различнаго происхожденія, вода, ртуть и т. д. Оказавшіеся при всѣхъ этихъ изслѣдованіяхъ большое различіе и неправильность тепловаго расширенія какъ различныхъ жидкостей такъ и одной и той-же жидкости при различныхъ температурахъ породили естественно стремленіе отискать посредствомъ систематическихъ наблюденій тотъ законъ, которому подчинено это явленіе расширенія данной жидкости или, быть можетъ, многихъ подобныхъ жидкостей и вызвали такимъ образомъ весьма значительное количество изслѣдованій по этому вопросу. Ограничиваясь рамкой этой работы, я привожу литературу, касающуюся тепловаго расширенія только воды и ея растворовъ, и такъ какъ важнѣйшія работы, занимающіяся тепловымъ расширеніемъ воды въ интервалѣ

1) Напр.: Amontons въ 1705 г., Homberg въ 1710 г., Büfflinger, Lentmann и др.; см. Gehlers physikal. Wörterbuch I. (1825), 587.

между 0 и 100^0, уже были мною разсмотрѣны въ статьѣ „О тепловомъ расширенiи воды“ [1]), то я таковыя здѣсь только называю, отмѣчая звѣздочкой*.

Особенность воды, состоящая въ существованiи температуры максимальной плотности, была уже замѣчена около 1670-аго года членами Academia del Cimento во Флоренцiи при опытахъ надъ образованiемъ льда. Этотъ фактъ былъ затѣмъ подтвержденъ Crowne'омъ [2]). Первымъ, занявшимся вновь этимъ вопросомъ (въ 1776 году), съ цѣлью точнаго опредѣленiя этой температуры, былъ I. A. de Luc [3]), а за нимъ Kirwan [4]) въ 1785 году. Оба автора забыли однако принять во вниманiе расширенiе стекла своихъ дилатометровъ; это было впослѣдствiи (въ 1790 году) сдѣлано Blagden'омъ и Gilpin'омъ, которые и сами изслѣдовали расширенiе воды между 10 и 100^0 по Cels. [5]), пользуясь пикнометромъ. Объемы воды даны съ 5-ью знаками и принадлежатъ по оцѣнкѣ Hällström'a [6]), подчислившаго ихъ вновь, къ лучшимъ для того времени. Ими-же были опредѣлены по порученiю Royal Society of London въ 1794 году удѣльный вѣсъ и расширенiе смѣсей воды и спирта [7]) для цѣлей обложенiя налогомъ спирта. Наблюденiя произведены между 0 и 37.8^0 C и плотности даны съ 5-ью знаками (при $0^0 = 1$).

По поводу регулированiя французскихъ мѣръ и вѣсовъ въ 1795 году Lefevre-Gineau [8]) произвелъ изслѣдованiя температуры наибольшей плотности воды, пользуясь гидростатическими вѣсами. — Къ этому-же времени относятся работы G. G. Schmidt'a [9]), опредѣлившаго ареометромъ расширенiя воды между 5 и 80^0 по R., спирта между 10 и 45^0 по R., водныхъ растворовъ щелочи (20^0—65^0 R.) и поваренной соли (15^0—75^0 R.) и нѣкоторыхъ другихъ жидкостей.

Отчасти съ тѣми-же жидкостями работалъ Dalton [10]) (1803—1805), опредѣлившiй дилатометромъ при нагрѣванiи отъ 0^0 до 100^0 C. увеличенiе объема воды, насыщеннаго соляного разсола и водныхъ растворовъ соляной и азотной кислотъ. Въ виду того, что авторъ не опредѣлилъ объемовъ при промежуточныхъ температурахъ, эти наблюденiя представляютъ мало интереса.

Упомяну здѣсь также наблюденiя Thomson'a надъ расширенiемъ растворовъ сѣрной и азотной кислотъ, помѣщенныя въ его System der Chemie (Berlin 1805) [11]).

---

1) Труды Общ. Естествоиспыт. при Имп. Юрьевскомъ Университ. XI. (1902), стр. 3—9.

2) Gehlers physikal. Wörterbuch I. (1825), p. 601.

3) ib. p. 590 и 601.

4) ib. p. 601 и Philos. Trans. of Roy. Soc. 75 (1785), p. 267.

5) Blagden and Gilpin; Gehlers phys. Wörtb. I. p. 595 и Philos. Trans. for 1790 II, p. 321 and for 1792, p. 428.

6) Pogg. Ann. 1 (1824), p. 132.

7) Philos. Trans. for 1794 II., p. 382.

8) Lefevre-Gineau; Gehlers phys. Wörtb. I, p. 602.

9) G. G. Schmidt; Gehlers phys. Wörtb. I, p. 602; оригиналъ: Gren, Neues Journal der Physik 1 (1795), p. 218.

10) Dalton; Gilberts Ann. 14 (1803), p. 294 и 20 (1805), p. 392.

11) См. также Gehlers physikal. Wörterbuch I, p. 594.

Въ это-же время Rumford[1]) предложилъ и примѣнилъ оригинальный способъ для опредѣленія температуры наибольшей плотности воды, способъ, выведенный имъ изъ своихъ прежнихъ изслѣдованій надъ теплопроводностію воды[2]) и состоявшій въ наблюденіи двухъ термометровъ, помѣщенныхъ въ сосудѣ съ водой такъ, что одинъ изъ нихъ находился вблизи поверхности воды а другой около дна сосуда. Этотъ способъ былъ затѣмъ съ нѣкоторыми улучшеніями примѣненъ для той-же цѣли Hope'омъ[3]) и Tralles'омъ[4]).

Hällström публиковалъ съ 1801 по 1827 годъ 5 работъ[5]) о расширеніе воды отъ теплоты*, содержащія также новыя опредѣленія температуры наибольшей плотности воды по методу Rumford'a.

Дальнѣйшія опредѣленія температуры наибольшей плотности воды, дали затѣмъ, работая то съ дилатометромъ, то по методу Rumford'a: Bellani[6]) (1808), Biot[7]) (1816), Sym[8]) (1817), Ekstrand[9]) (1819), и Crichton[10]) (1823). — Въ теченіи этого-же промежутка времени вышли работы Bischof'a[11])* (въ 1810 г.), Charles'a[12]) (въ 1816 г.) и Gay-Lussac'a[13]) (въ 1816 г.). Изъ опредѣленій Charles'a расширенія воды между 0 и 47° С. Biot[14]) подчислилъ интерполяціонную формулу, дающую для температуры максим. плотности воды 3.99° С; но Hällström[15]) указываетъ на то, что провѣрка и сравненіе этихъ данныхъ невозможны, такъ какъ авторъ далъ свои наблюденія безъ поправки на расширеніе стекла своего ареометра, введеніе которой впослѣдствіи сомнительно.

Gay-Lussac нагрѣвалъ изслѣдуемыя имъ жидкости, между ними и воду, въ дилатометрахъ до точки кипѣнія и наблюдалъ затѣмъ ихъ сжатіе при охлажденіи.

Marcet[16]) опубликовалъ въ 1819 году свои изслѣдованія надъ удѣльнымъ вѣсомъ, расширеніемъ, содержаніемъ солей и т. д. морской воды различнаго

---

1) Graf Rumford; Gilberts Ann. 20 (1805), p. 377.
2) Gilberts Ann. 1, 2, 3 (1799) и 4 (1800).
3) Hope; Annales de chim. et phys. 53 (1805), p. 272.
4) Tralles; Gilberts Ann. 27 (1807), p. 263.
5) G. G. Hällström; Диссертація, Обо 1801, отпечатанная также въ Gilberts Ann. 14 (1803), p. 297; далѣе Gilberts Ann. 17 (1804), p. 107 и 20 (1805), p. 384; Poggendorffs Ann. 1 (1824), p. 129 и 9 (1827), p. 530.
6) Bellani; Gehlers phys. Wörterb. 1, p. 603.
7) Biot; Traité de Physique 1 (1816) (дилатометръ).
8) O. Sym; Gehlers phys. Wörterb., 1, 604 (компенсир. дилатом.)
9) Ekstrand; Dissert. acad. de max. densitate aquae invenienda Lund 1819 и у Hällström, Pogg. Ann. 1 (1824), p. 134. (по методу Rumford).
10) Crichton; Gehlers phys. Wörterb. 1, p. 602; оригиналъ: Annals of Philosophy 23 (1823), p. 401.
11) Bischof; Gilbert's Annalen, 35 (1810), p. 311.
12) Charles; Gehlers phys. Wörterb. 1, p. 593.
13) Gay-Lussac; Annales de chim. et phys., 2 série, tome 2 (1816), p. 130.
14) См. Gehlers phys. Wörterb. 1, p. 593, примѣчаніе 2).
15) Pogg. Ann. 1 (1824), p. 147.
16) A. Marcet; Über das specifische Gewicht, die Temperatur und die Salze des Meerwassers in verschiedenen Teilen des Weltmeeres; Gilberts Ann. 63 (1819), p. 113 und 235.

происхожденія. Не разсматривая далѣе этихъ спеціальныхъ и очень многочисленныхъ изслѣдованій надъ морскими водами, я здѣсь только вкратцѣ укажу на подобныя работы E. Lenz'a[1]) и R. Lenz'a[2]), Zöppritz'a[3]) и Макарова[4]), * гдѣ приведена также и относящаяся сюда литература. Слѣдуетъ однако упомянутъ о работахъ G. A. Erman'a[5]) съ 1828 по 1837 годъ, изслѣдовавшаго растворы хлористаго натрія различной плотности для рѣшенія тогда еще спорнаго вопроса, имѣетъ ли морская вода подобно прѣсной температуру максимальной плотности, лежащую выше температуры замерзанія. Онъ показываетъ, что эта температура воды при раствореніи соли понижается и что растворъ плотности 1.027, соотвѣтствующій средней плотности морской воды, постоянно сжимается вплоть до точки замерзанія. Свои весьма тщательныя изслѣдованія авторъ производилъ одновременно посредствомъ гидростатическихъ вѣсовъ, ареометра Nicholson'a, по методу Rumford-Hope и по примѣненному авторомъ впервые методу измѣренія продолжительности временъ охлажденія на равные интервалы температуры жидкости на днѣ сосуда.

Съ цѣлью опредѣлить со всей точностью, какой возможно достигнуть, тепловое расширеніе жидкостей между 0 и 100^0, Muncke[6]) изслѣдовалъ съ большой тщательностью воду, искуственную морскую воду, крѣпкіе растворы NH_3 (11.7 %), HCl (уд. вѣсь 1.198), HNO_3 (1.440) и H_2SO_4 (1.836) и кромѣ того нѣсколько органическихъ жидкостей. Обширныя, опубликованныя въ 1831 году, изслѣдованія произведены дилатометрическимъ способомъ. Хотя авторъ примѣнилъ много труда и старанія при опредѣленіяхъ постоянныхъ и поправокъ своихъ дилатометровъ, избѣгая ошибокъ, сдѣланныхъ предшественниками, то его данныя однако не точные полученныхъ до него, потому что способъ установки и держанія желаемыхъ температуръ былъ весьма недостаточнымъ (водяныя ванны), не дававшимъ увѣренности въ томъ, что дилатометры дѣйствительно имѣли ту температуру, которою показывалъ термометръ. Температура наибольшей плотности воды подчислена изъ наблюденій $= 3.78^0$ C. Искуственная морская вода и другія жидкости подчислены такимъ-же образомъ какъ вода. *

Въ 1831 же году опубликовалъ Stampfer[7]) свои изслѣдованія надъ тепловымъ расширеніемъ воды между — 3 и 40^0 по R. * Работа была предпринята съ цѣлью опредѣлить абсолютный вѣсь воды въ мѣрахъ и вѣсахъ, употреблявшихся въ Вѣнѣ.

---

1) E. Lenz; Mém. de l'acad. imp. des sc. de St. Pétersbourg (VI) 1 (1831), p. 288.

2) R. Lenz; Mém. de l'acad. imp. des sc. de St. Pétersbourg 11 (1868) № 19 и 29 (1881) № 4.

3) K. Zöppritz; Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. V (1871), p. 497.

4) С. О. Макаровъ; Журналъ Русск. Ф. X. Общ. 23 (1891), часть II, стр. 30.

5) G. A. Erman jun.; Beobachtungen über die Ausdehnung des Meerwassers zwischen $+ 8^0$ und $- 3^0$ R; Pogg. Ann. 12 (1828), p. 463 и 41 (1837), p. 72.

6) G. H. Muncke; Über die Ausdehnung der tropfbaren Flüssigkeiten durch Wärme; Mém. prés. à l'acad. imp. des sc. de St. Pétersbourg par divers savants, tome 1 (1831), p. 249. Представлена была работа академіи уже 13 августа 1828 г.

7) S. Stampfer; Poggendorffs Ann. 21 (1831), p. 75, гдѣ помѣщена подробная выдержка изъ „Jahrbücher des K. K. polytechn. Instituts in Wien, 16, p. 1,

Despretz [1]) (1839—1840) изслѣдовалъ, кромѣ расширенія воды*, температура максимальной плотности которой получена изъ ряда тщательныхъ опредѣленій равной въ среднемъ 4.004° C., дилатометрическимъ путемъ расширенія морской воды и растворовъ $NaCl$, $CaCl_2$, K_2SO_4, Na_2SO_4, $CuSO_4$, KOH, H_2SO_4 и спирта между крайними предѣлами температуры —17.66° и +14.4° C. Даны однако только отчеты дилатометра вмѣстѣ съ соотвѣтствующей температурой и найденныя температуры максимальной плотности растворовъ. Авторъ заключаетъ, что морская вода и водные растворы имѣютъ всѣ температуру максимальной плотности, что эта температура понижается быстрѣе, чѣмъ температура замерзанія и что пониженіе обѣихъ температуръ пропорціонально количеству тѣла, растворенна́го въ водѣ.

J. Pierre [2]) опредѣлилъ (въ 1845 г.) расширеніе различныхъ жидкостей и воды*.

Karsten [3]) опубликовалъ въ 1846 году свои главнымъ образомъ для нуждъ солеваренъ произведенныя обширныя изслѣдованія надъ водными растворами поваренной соли (до насыщенія), а именно опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ при различныхъ процентномъ содержаніи и температурахъ (крайніе предѣлы темпер. —19° до +109° C.), точекъ замерзанія и кипѣнія, степени насыщенія, максимальной плотности, способности испаренія, теплоемкости и теплопроводности этихъ растворовъ. Примѣнялся методъ гидростатическаго взвѣшиванія. Авторъ даетъ кромѣ техническихъ таблицъ также таблицы тепловаго расширенія воды*, температура максим. плотности которой найдена = +3.16° R. = +3.95° C., и растворовъ $NaCl$ (5, 10, 15, 20, 25 %) въ крайнихъ предѣлахъ температуры —20° до +110° C. съ 6-ью знаками (при 0°=1). Приведенные объемы подчислены по интерполяціонному уравненію третьей степени; прямыхъ наблюденій нѣтъ.

Kopp'омъ [4]) опубликована въ 1847 году обширная работа объ удѣльномъ вѣсѣ, расширеніи и точкѣ кипѣнія многихъ органическихъ жидкостей и воды*.

Опредѣленіемъ одной только температуры максимальной плотности ($td_{max.}$) воды занимается вышедшая въ 1847-же году работа Joule-я и Playfair-а [5]). Авторы примѣнили нѣсколько видоизмѣненный ими методъ Rumford-Hope и нашли $td_{max.} = 3.945°$ C.

Frankenheim [6]) наблюдалъ дилатометрическимъ способомъ (1847 г.) тепловое

---

1) M. C. Despretz; Recherches sur le maximum de densité de l'eau pure et des dissolutions aqueuses; Annales de chim. et de phys. 70 (1839), p. 5. Sur le maximum de densité des liquides; ib. 73 (1840), p. 296.

2) J. Pierre; Recherches sur la dilatation des liquides; Annales de chim. et phys. (III) 15 (1845), p. 325.

3) G. Karsten; Untersuchungen über das Verhalten der Auflösungen des reinen Kochsalzes in Wasser; Karstens Archiv für Mineralogie etc. 20 (1846), p. 3—256.

4) Hermann Kopp; Untersuchungen über das spec. Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunkt einiger Flüssigkeiten; Poggendorffs Ann. 72 (1847), p. 1.

5) James P. Joule and Lyon Playfair; Philos. Magaz., ser. III. vol. 30, p. 41 (1847). Выдержка въ Pogg. Ann. 71 (1847), p. 574.

6) M. L. Frankenheim; Die Ausdehnung einiger flüssigen Körper durch die Wärme; Pogg. Ann. 72 (1847), p. 422.

расширеніе нѣсколькихъ органическихъ жидкостей и кислотъ а также и водныхъ растворовъ хлористаго цинка и ѣдкаго кали между $+13^0$ и $+103^0$. Авторъ найденныхъ имъ объемовъ не даетъ, отмѣчая въ своихъ таблицахъ лишь объемы, подчисленные изъ наблюденій по формулѣ $v_t = A + Bt + Ct^2 + Dt^3$.

Съ большой тщательностію опредѣлили въ 1852 году Plücker и Geissler [1]) расширеніе воды въ близи температуры ея максимальной плотности, между -4^0 и $+12^0$, при помощи компенсированнаго дилатометра, впервые примѣненнаго уже O. Sym въ 1817 г. По авторамъ расширеніе воды въ означенныхъ предѣлахъ температуры представляетъ какъ функція температуры параболу, симметрично расположенную по обѣ стороны точки наибольшей плотности воды.

По методу гидростатическаго взвѣшиванія опредѣлилъ въ 1855 году Hagen [2]) расширеніе воды*. Температура максимальной плотности воды опредѣлена равной 3.87^0 C.

Исходя отъ идеи о единствѣ матеріи и желая показать, что относительный атомный вѣсъ различныхъ элементовъ, какъ и всѣ другія физическія свойства ихъ, представляетъ функцію температуры, Kremers посвятилъ цѣлый рядъ работъ между прочимъ изслѣдованію тепловаго расширенія водныхъ растворовъ солей [3]) и опредѣлилъ также расширеніе воды [4]). Изслѣдованія эти были произведены дилатометромъ между 0 и 100^0 C. надъ растворами слѣдующихъ солей: $NaCl$, KCl, $LiCl$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, KBr, $NaBr$, $LiBr$, $BaBr_2$, $SrBr_2$, $CaBr_2$, $CdBr_2$, $ZnBr_2$, $MgBr_2$, NaJ, KJ, HCl, LiJ, CdJ_2, ZnJ_2, MgJ_2, BaJ_2, SrJ_2, CaJ_2, $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, Li_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4, HNO_3, H_2SO_4. Въ таблицахъ даны объемы съ 5-ью знаками, причемъ объемъ при 19.5^0 C. всюду принятъ за единицу.

Въ 1859 году вышла въ видѣ отдѣльной брошюры работа G. Th. Gerlach'a: Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationen etc. (Freiberg 1859). Первая часть сочиненія занимается опредѣленіемъ удѣльнаго вѣса растворовъ солей, вторая часть заключаетъ наблюденія надъ тепловымъ расширеніемъ воды* и водныхъ растворовъ. Опредѣленія сдѣланы дилатометромъ между 0 и 100^0 C. Термостатъ — водяныя ванны. Авторъ всюду приводитъ сначала непосредственные выводы изъ наблюденій и затѣмъ результаты графической интерполяціи. Объемы растворовъ даны съ 4 десят. знаками. Изслѣдованы растворы $NaCl$, KCl, $LiCl$, NH_4Cl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$,

1) Plücker und Geissler; Studien über Thermometrie und verwandte Gegenstände; Pogg. Ann. 86 (1852), p. 238.

2) Hagen; Über die Ausdehnung des destillierten Wassers unter verschiedenen Wärmegraden; Abhandlungen d. K. Academie der Wiss. zu Berlin 1855.

3) P. Kremers; Über die Änderungen, welche die Modification des mittleren Volumens gelöster Salzatome durch Änderung der Temperatur erleidet; Pogg. Ann. 100 (1857), p. 394; 105 (1858), p. 360; 108 (1859), p. 115; 111 (1860), p. 60; 114 (1861), p. 41; 120 (1863), p. 493.

4) ib. 114 (1861), p. 62—63.

$AlCl_3$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $MgSO_4$, Na_2CO_3, K_2CO_3, винной и лимонной кислотъ и сахара. Жидкости были освобождены отъ воздуха. О термометрѣ сказано только, что онъ былъ очень чувствителенъ и раздѣленъ на $^1/_5{}^0$.

Съ цѣлью добыть данныя для возможности сужденія о молекулярномъ состояніи тѣлъ, W. Schmidt'омъ[1]) (1859) были предприняты наблюденія надъ тепловымъ расширеніемъ, удѣльнымъ вѣсомъ, коэфф. преломленія лучей, электропроводностью и гальванической поляризаціей водныхъ растворовъ NaCl и KNO_3. Посредствомъ гидростатическихъ вѣсовъ опредѣлялся удѣльный вѣсъ этихъ растворовъ при 3 температурахъ въ предѣлахъ между 15 и 26^0; каждое опредѣленіе сопровождалось такимъ-же опредѣленіемъ плотности воды при той-же температурѣ. Даны двѣ таблицы плотностей растворовъ (содержащихъ отъ 4.8 до 25.4 % NaCl и отъ 4.2 до 23.3 % KNO_3) съ шестью знаками; плотности отнесены къ водѣ той-же температуры, какую имѣлъ наблюдаемый растворъ.

Sorby[2]) (1859) изслѣдовалъ впервые расширеніе воды и водныхъ растворовъ KCl, NaCl, Na_2SO_4 при температурахъ до 200^0 C. Толстостѣнныя стеклянныя трубки, будучи настолько наполнены жидкостями, что въ нихъ оставалось еще небольшое воздушное пространство, запаивались. Эти трубки помѣщались въ водяную или, при высшихъ температурахъ, въ параффиновую ванну и затѣмъ измѣрялась при 0, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 и 200^0 C. длина столба жидкости съ точностію 0.0005 всего столба. Наблюденія производились какъ при поднятіи, такъ и при паденіи температуры; въ результатѣ бралось среднее обоихъ наблюденій. Для воды авторъ даетъ таблицу наблюденныхъ объемовъ съ четырмя знаками (при $0^0 = 1$) и формулу вида $v = a + bt + ct^2$, выражающую съ точностью до нѣсколькихъ единицъ 4-го знака расширеніе воды отъ 0^0 до 175^0. Для растворовъ (10 и 25 % KCl, $12^1/_2$ и 25 % NaCl и 25 % Na_2SO_4) авторъ, не приводя наблюденныхъ объемовъ, даетъ только подчисленныя интерполяціонныя выраженія такого-же вида какъ для воды.

Работа Baumhauer'a и van Moorsel'я[3]) (1860) содержитъ, кромѣ опредѣленій плотностей различныхъ смѣсей спирта съ водой, также наблюденія надъ тепловымъ расширеніемъ этихъ смѣсей (отъ 0 до 100% спирта) между 0^0 и 30^0 C., произведенныя посредствомъ дилатометра. Такъ какъ у меня этой работы подъ руками не имѣлось, то я ограничиваюсь указаніемъ на работу Менделѣева: „О соединеніи спирта съ водою", С. Петербургъ 1865, стр. 25—28, изъ которой я

1) W. Schmidt; Über die Ausdehnung durch die Temperatur, über das spec. Gewicht, den Brechungsexponenten, den galvanischen Leitungswiderstand und das galvanische Polarisationsvermögen der Kochsalzlösungen und Salpeterlösungen; Pogg. Ann. 107 (1859), p. 244 u. 539.

2) H. C. Sorby; On the expansion of water and saline solutions at high temperatures; Philos. Mag., 4 ser., vol. 18 (1859), p. 81.

3) E. H. von Baumhauer; Mémoire sur la densité, la dilatation etc. de l'alcool et des melanges d'alcool et d'eau. Amsterdam 1860.

заимствовалъ свѣдѣнія объ этой работѣ и гдѣ эта работа подробно разсматривается. Упомяну только то, что эти опредѣленія далеко не достаточно точны, такъ какъ авторъ допускалъ ошибки въ температурѣ до 0.5° C.

Д. И. Менделѣевъ[1]) является вторымъ, предпринявшимъ наблюденія надъ тепловымъ расширеніемъ воды и кромѣ того спирта и эѳира при температурахъ, превышающихъ ихъ точку кипѣнія. Наблюденія производились въ стеклянныхъ запаянныхъ трубкахъ, которыя были снабжены дѣленіями и калиброваны; емкость и коэфф. тепловаго расширенія этихъ трубокъ были опредѣлены ртутью. Сжатіе ртути и жидкостей во время опытовъ авторъ принялъ во вниманіе, измѣненіемъ-же емкости трубокъ отъ давленія онъ пренебрегъ въ виду незначительности его (толстостѣнныя трубки). Нагрѣваніе трубокъ производилось въ парахъ спирта, воды, амиловаго алькоголя и скипидара, что давало возможность держать температуру достаточно долгое время постоянной. Съ водой авторъ работалъ между 100 и 160° C. и даетъ таблицу объемовъ воды между названными температурами съ 4-ьмя знаками (при $0^0 = 1$). При повтореніи опредѣленій бóльшихъ отклоненій, чѣмъ на 0.0006, не было замѣчено. Наконецъ указывается на то, что интерполяціонная формула Корр'а, подчисленная для воды между 0 и 100° удовлетворяетъ наблюденіямъ въ этихъ границахъ ошибокъ и до 160°.

Здѣсь слѣдуетъ упомянуть еще другую работу Д. И. Менделѣева[2]), опубликованную нѣсколько позже, въ 1865 году. Преслѣдуя вопросъ, совпадаетъ-ли наибольшее сжатіе при образованіи растворовъ съ пайнымъ отношеніемъ веществъ, составляющихъ растворъ, Менделѣевъ опредѣлилъ съ наибольшей тщательностію, и принимая во вниманіе всѣ возможныя погрѣшности, удѣльные вѣса и расширеніе водныхъ растворовъ спирта отъ 40 до 100% между 0 и 30° C. Наблюденія производились посредствомъ особо устроеннаго пикнометра, емкость и расширеніе котораго при нагрѣваніи были опредѣлены при помощи воды. Въ качествѣ термостатовъ примѣнялись водяныя ванны большой емкости. Отчеты дѣлались, когда менискъ въ пикнометрѣ оставался неподвижнымъ около ½ минуты. Термометръ былъ сличенъ съ нормальнымъ. Погрѣшности въ опредѣленіи температуры растворовъ по автору при 0 и 15° не выше 0.02°, а при 10 и 30° не превышаютъ 0.05°; при опредѣленіяхъ ниже 0° эта погрѣшность не менѣе 0.5°. Найденныя плотности даны съ 6-ью знаками и отнесены къ плотности воды при + 4° C.; изъ нихъ по способу наим. квадратовъ подчислена таблица съ 5 знаками. Съ меньшей точностью произведены опредѣленія удѣльнаго вѣса растворовъ отъ 5 до 40% спирта. Составъ раствора съ наибольшимъ сжатіемъ найденъ = 46% спирта или $C_2H_6O + 3H_2O$. Закона, по которому измѣняется

1) D. Mendelejeff; Über die Ausdehnung der Flüssigkeiten beim Erwärmen über ihren Siedepunkt; Heidelberg, Januar 1861; Liebigs Annalen, 119 (1861), p. 1.

2) Д. Менделѣевъ; О соединеніи спирта съ водою; Санктпетербургъ 1865.

удѣльный вѣсъ раствора съ перемѣной количества растворенпаго спирта, автору отискать не удалось.

Двумя годами позже первой поименованной работы Менделѣева, въ 1863 году, появилась работа Waterston'a[1]), занимающаяся также тепловымъ расширеніемъ воды при температурахъ выше 100^0 C. Наблюденія производились такимъ-же образомъ, какъ ихъ дѣлалъ Менделѣевъ, но расширенія измѣрены отъ 100 до 320^0 C. Объемы даны съ 4-ьмя знаками (при $4^0 = 1$).

Измѣренія теплового расширенія воды произведены были Jolly и Henrici[2])* въ 1864 году и далѣе Matthiessen'омъ[3])* въ 1866 году.

Въ виду того, что расширеніе воды ниже 0^0 было опредѣлено только Despretz и Pierre, данныя которыхъ много разнятся между собой, Weidner[4]) (1866) прослѣдилъ измѣненіе водныхъ объемовъ между $+ 4^0$ и $- 10^0$ R., производя посредствомъ четырехъ дилатометровъ независимо другъ отъ друга наблюденія при $+ 4^0$, 0^0, $- 5^0$ и $- 9^0$ или $- 10^0$. По этимъ наблюденіямъ были вычислены четыре выраженія формы $v = 1 + at + bt + ct^3$ и по каждому изъ нихъ объемы воды для каждаго градуса отъ $+ 4^0$ до $- 10^0$ по R. съ 6-ю знаками (между $+ 4$ и 0^0 съ 7-ю знаками). Отклоненія достигаютъ почти 2 единицъ пятаго знака, по большей-же части состоятъ изъ нѣсколькихъ единицъ шестого знака; между 0^0 и $+ 3^0$ эти отклоненія въ большинствѣ случаевъ не превышаютъ нѣсколькихъ единицъ седьмого знака.

Для нуждъ алкоголометріи и термометріи Recknagel[5]) (1866) далъ обширныя опредѣленія теплового расширенія смѣсей спирта съ водой, отъ 30 до 100 % спирта, между $+ 47^0$ и $- 39^0$ C. Объемы опредѣлялись дилатометрами, а температура измѣрялась выше 0^0 посредствомъ сравненнаго съ воздушнымъ ртутнаго термометра, ниже-же 0^0 посредствомъ воздушнаго термометра съ точностью до 0.01^0 градуса. На основаніи многочисленныхъ опредѣленій выведна посредствомъ графической интерполяціи таблица объемовъ вышеназванныхъ смѣсей воды и спирта между $- 40$ и $+ 40^0$ по воздушному термометру, при чемъ объемъ при 0^0 принятъ $= 10000$. Составъ смѣсей не опредѣлялся, а даны удѣльные вѣса послѣднихъ при 0^0, отнесенные къ водѣ при $+ 4^0$. Работа снабжена еще таблицей поправокъ въ данныхъ объемахъ для перехода отъ показаній воздушнаго къ показаніямъ ртутнаго термометра.

---

1) J. J. Waterston; Philos. Mag. (4) 26 (1863), p. 116.

2) Jolly; Über die Ausdehnung des Wassers von 30 bis 100°; Sitzungsberichte d. K. bayer. Academie der Wiss. zu München 1864 I, p. 141.

3) A. Matthiessen; Über die Ausdehnung des Wassers und des Quecksilbers; Pogg. Ann. 128 (1866), p. 512.

4) Weidner; Die Ausdehnung des Wassers bei Temperaturen unter $+ 4^0$ R.; Pogg. Ann. 129 (1866), p. 300.

5) Recknagel; Über Volumenänderung des Weingeistes durch die Wärme; Sitzungsberichte d. K. bayer. Academie der Wiss. zu München 1866 II, p. 327.

Къ этому-же времени относятся публикаціи Rossetti[1]) (1866—1868), который опредѣлилъ дилатометрическимъ путемъ тепловое расширеніе воды * и температуру наибольшей плотности нѣсколькихъ растворовъ NaCl и воды Адріатическаго моря.

Надъ расширеніемъ воды, а также спирта, сѣрнаго эѳира, сѣроуглерода и скипидара, при температурахъ, превышающихъ ихъ точку кипѣнія, работалъ еще Hirn[2]) (1867); при этомъ имъ примѣнялся особо устроенный вѣсовой термометръ большихъ размѣровъ. Расширеніе воды наблюдалось между 100 и 200^0 C. подъ давленіемъ около 15 атм. Повтореніе каждаго наблюденія по четыре и пять разъ давало на столько согласные результаты, что авторъ ограничивается сообщеніемъ только по одному наблюденію. На основаніи произведенныхъ опредѣленій Hirn даетъ интерполяціонную формулу вида $p = (t - 100)a + (t - 100)^2 b + (t - 100)^3 c + (t - 100)^4 d$, хорошо выражающую расширеніе воды въ этихъ предѣлахъ температуры, лучше чѣмъ между 0 и 100^0. Принявъ объемъ воды при 4^0 за единицу, авторъ сообщаетъ объемы между 100 и 200^0 C. для каждаго 20-аго градуса съ пятью знаками.

Упоминаю здѣсь вкратцѣ, такъ какъ оригиналъ мнѣ былъ не доступенъ, изслѣдованія Schult'a[3]) (1868), который опредѣлилъ расширеніе водныхъ растворовъ $FeCl_3$, содержавшихъ отъ 2.7 до 49.61 % $FeCl_3$. По Gmelin-Kraut авторъ далъ удѣльные вѣса этихъ растворовъ при 4.8^0, 9.7^0, 14.6^0 и 19.7^0 C. съ четырмя знаками.

Dupré и Page[4]) (1869) дали въ своей работѣ надъ свойствами смѣсей воды и спирта между прочимъ и удѣльные вѣса такихъ смѣсей (содерж. отъ 10 до 100 % спирта) при 10^0, 15.5^0 и 20^0, отнесенные къ водѣ при $+ 4^0$ C.

Въ 1870 году Marignac[5]) при своихъ работахъ надъ удѣльной теплотой водныхъ растворовъ опредѣлилъ также съ большой тщательностію тепловое расширеніе водныхъ растворовъ H_2SO_4, $NaHSO_4$, Na_2SO_4, HCl, NaCl и сахара между 0^0 и 35^0 C. При повтореніи своихъ производившихся въ водяныхъ ваннахъ дилатометрами наблюденій онъ не имѣлъ бóльшихъ отклоненій въ объемахъ какъ на 2 единицы пятаго знака. Въ таблицахъ авторъ поэтому даетъ объемы, отнесенные къ 0^0, съ пятью знаками; къ таблицамъ прибавлены подчисленные для каждаго раствора интерполяціонныя выраженія и коэффиціенты расширенія.

---

1) F. Rossetti; Atti dell' Instituto Veneto XII (1866) e XIII (1868); подробная выдержка самого автора изъ обѣихъ работъ въ Pogg. Ann., Ergänzbd. V (1871), p. 258.

2) G. A. Hirn; Annales de chimie et de physique, IV sèrie, t. 10 (1867), p. 32.

3) Schult; см. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 6-te Aufl., 1875, Bd. III, p. 358. Оригиналъ въ Forh. skandinav. Natorf. 10 Möde 1868, p. 452.

4) A. Dupré and F. J. M. Page; Philos. Transactions 1869; подробная выдержка самихъ авторовъ напечатана въ Pogg. Ann. Ergänzbd. V (1871), p. 221: Über die specifische Wärme, Mischungswärme und Ausdehnung von Gemischen von Alkohol und Wasser.

5) C. Marignac; Recherches sur les chaleurs spécifiques, les densités et les dilatations des quelques dissolutions; deuxième partie: densités et dilatation; Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période, tome 39 (1870), p. 273, а также Annales de chimie et de physique, 4-me série, 22 (1871) p. 385.

Новыя опредѣленія температуры максимальной плотности воды были въ 1874 году произведены Exner'омъ [1]). Стараясь достигнуть возможно большей точности, авторъ работалъ по методу Rumford-Hope, замѣнивъ однако термометры термоэлементами. Черезъ точку наибольшей плотности авторъ проходилъ какъ путемъ нагрѣванія такъ и охлажденія воды. Въ результатѣ изъ 27 лучшихъ независимыхъ другъ отъ друга наблюденій получено $td_{max} = 3.945^0$ C.

O. Grotrian, занимавшійся изслѣдованіями вязкости и электропроводности растворовъ кислотъ и солей въ водѣ (1876—1879), сообщаетъ въ этихъ работахъ и объ удѣльныхъ вѣсахъ этихъ растворовъ, опредѣленныхъ имъ при различныхъ температурахъ [2]). Наблюденія производились большею частію посредствомъ гидростатическихъ вѣсовъ (немногія пикнометромъ) надъ растворами HNO_3, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, NH_4Cl и $ZnSO_4$ въ крайнихъ границахъ температуры отъ $+7^0$ до $+42^0$ C. [3]) и H_2SO_4, $NaOH$ и $KHSO_4$ между 15^0 и 40^0 [4]). Въ таблицахъ удѣльные вѣса приводятся съ 4-мя знаками и отнесены къ водѣ при $+4^0$ C.

Въ своемъ изслѣдованіи надъ сродствомъ между кислотами и основаніями Ostwald [5]) (1877) произвелъ между прочимъ наблюденія надъ расширеніемъ водныхъ растворовъ $NaNO_3$, $NaCl$, Na_2SO_4, HNO_3, HCl, H_2SO_4 и нѣсколькими смѣсями этихъ растворовъ. Наблюденія дѣлались въ дилатометрахъ и водяныхъ ваннахъ при 0^0, 20^0, 40^0 и 60^0 по два раза, независимо другъ отъ друга. Соотвѣтствующіе объемы разняться между собою на 1 или 2 единицы пятаго знака, достигая при 60^0 нерѣдко 4-хъ единицъ того-же знака.

J. J. Mackenzie и E. L. Nichols [6]) (1878) сообщаютъ въ работѣ надъ увеличеніемъ объема жидкостей при поглощеніи ими газовъ о своихъ наблюденіяхъ надъ тепловымъ расширеніемъ воды, насыщенной угольной кислотой. Авторы даютъ только подчисленные ими изъ наблюденій коэффиціенты расширенія для интерваловъ температуры въ 2 до 3^0 между 1.90^0 и 29.15^0 C., выражая намѣреніе заняться еще болѣе подробно этимъ вопросомъ.

Weber [7]) (1878) опредѣлилъ вновь температуру наибольшей плотности дестиллированной воды (а также и морской воды), работая по различнымъ методамъ. Слѣдуя Exner'у (см. выше), онъ получилъ $td_{max.} = 4.09^0$, по методу Er-

1) F. Exner; Bestimmung der Temperatur, bei welcher das Wasser ein Maximum seiner Dichtigkeit hat; Sitzungsberichte d. K. Academie der Wiss. zu Wien 68 (1874), p. 463 (math.-naturwiss. Classe).

2) O. Grotrian; Pogg. Ann. 157 (1876), 160 (1877) и Wiedemanns Ann. 8 (1879).

3) Pogg. Ann. 160, p. 256.

4) Wiedem. Ann. 8, p. 536.

5) W. Ostwald; Volumchemische Studien, I. Über die zwischen Säuren und Basen wirkende Verwandtschaft; Journal für prakt. Chemie 16 (1877), p. 385.

6) J. J. Mackenzie und E. L. Nichols; Über die Volumenvermehrung der Flüssigkeiten durch Absorption von Gasen; Wiedemanns Ann. 3 (1878), p. 134.

7) Leonh. Weber; Über die Maximaldichtigkeit für destilliertes Wasser und Meerwasser; Beiblätter zu Wiedemanns Ann. II. (1878), p. 696. Оригиналъ: III. Ber. der Commission zur Untersuchung d. deutschen Meere, p. 1.

man'a (измѣреніе скорости охлажденія или нагрѣванія) найдено $t_{d_{max.}} = 4.14^0$ C. и Joule'я и Playfair'a $t_{d_{max.}} = 4.08^0$.

Ожидая отъ систематическаго изслѣдованія теплового расширенія значительнаго числа жидкостей возможность обнаруженія нѣкоторыхъ болѣе или менѣе общихъ правильностей, которыя могли-бы со временемъ повести и къ открытію все еще неизвѣстнаго общаго закона этого явленія, de Heen[1]) далъ въ 1881 году произведенныя весьма тщательно посредствомъ дилатометра со спиралеобразнымъ сосудомъ наблюденія надъ расширеніемъ цѣлаго ряда органическихъ жидкостей и водныхъ растворовъ KNO_3, KCl, $MgSO_4$, Na_2SO_4, $BaCl_2$, $MgCl_2$, Na_2CO_3, CH_3COONa, NaCl, $CaCl_2$, NH_4NO_3, NH_4Cl и $KClO_3$, кромѣ того трехъ растворовъ цетиловаго спирта въ керосинѣ. Термостатъ — водяная ванна. Принимая объемъ при $+10^0$ за единицу (не давъ однако соотвѣтствующаго объема при 0^0), авторъ сообщаетъ найденные имъ объемы между 10 и 75^0 C съ шестью знаками. О выводахъ автора будетъ сказано ниже.

Къ тому-же году относятся измѣренія Folgheraiter'a[2]), опредѣлившаго посредствомъ дилатометра, кромѣ тепловаго расширенія спиртныхъ растворовъ салициловой, анисовой и галловой кислотъ, температуры максимальной плотности водныхъ растворовъ тѣхъ-же кислотъ.

E. L. Nichols и A. W. Wheeler[3]) (1881) изслѣдовали дилатометромъ тепловое расширеніе водныхъ растворовъ амміака.

A. Emo[4]) опубликовалъ въ 1882 году работу надъ тепловымъ расширеніемъ и сжатіемъ водныхъ растворовъ глицерина.

A. Schultze[5]) (1882) опредѣлилъ дилатометромъ тепловое расширеніе употребительнѣйшихъ при титрованіи растворовъ между 0 и 30^0, а именно нормальныхъ растворовъ $(COOH)_2$, H_2SO_4, HNO_3, HCl, NaOH, Na_2CO_3, затѣмъ $^1/_{10}$ и $^1/_{100}$ нормальныхъ растворовъ NaCl, $AgNO_3$, $KMnO_4$ и KCNS. Объемы даны съ 6-ью знаками (при $0^0 = 1$).

Занимаясь изслѣдованіемъ связи, въ которой находятся молекулярный объемъ и растворимость солей, W. W. J. Nicol сдѣлалъ новыя наблюденія надъ объемами водныхъ растворовъ при различныхъ температурахъ. Въ первомъ сообщеніи[6]) (1882) даны объемы двухъ растворовъ Na_2SO_4 при 20, 25, 30, 32,

---

1) M. P. de Heen; De la dilatabilité des quelques liquides organiques et des solutions salines; Mémoires couronnés et autres mémoires publ. p. l'academie royale des sc. etc. de Belgique, tome 31 (1881), 8°.

2) G. Folgheraiter; N. Cim. 27 (1881), p. 5. Рефератъ: Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 5 (1881), p. 345

3) E. L. Nichols and A. W. Wheeler; Philos. Mag. (5) 11 (1881), p. 113.

4) A. Emo; Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 7 (1883), p. 349. Оригиналъ: Riv. scient. industr. di Firenze 1882.

5) A. Schultze; Über die Ausdehnung der wichtigsten Titrirflüssigkeiten durch die Wärme; Zeitschr. für analyt. Chemie 21 (Dorpat 1882), p. 167.

6) W. W. J. Nicol; Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin 15 (1882), p. 1931.

34, 36, и 40° С., во второмъ[1]) (1883) объемы растворовъ $NaCl$, KCl, $NaNO_3$ KNO_3 и $KClO_3$ при 20 и 40° и въ послѣднемъ сообщеніи[2]) (1887) объемы растворовъ $NaCl$, KCl, $NaNO_3$ и KNO_3 между 20 и 80° С. Объемъ при 20° принятъ всюду = 100.000. Примѣнялся дилатометръ и паровой термостатъ особаго устройства.

J. Drecker опубликовалъ двѣ работы, въ которыхъ находятся также и новыя наблюденія надъ тепловымъ расширеніемъ нѣсколькихъ водныхъ растворовъ. Въ статьѣ о внутренней работѣ расширенія смѣшанныхъ жидкостей[3]) (1883) даются плотности водныхъ растворовъ спирта различной концентраціи при температурахъ около 20, 30 и 40° С. Позднѣйшая работа[4]), въ 1888 году, занимающаяся расширеніемъ, сжимаемостію и удѣльной теплотой водныхъ растворовъ KCl и $CaCl_2$ между 10° и 25° С, содержитъ только таблицы, которыя подчислены авторомъ, на основаніи произведенныхъ дилатометромъ наблюденій, для постоянныхъ a и b въ выраженіи $v_t = v_0 (1 + at + bt^2)$ и для величины v_0.

Squibb[5]) (1884), преслѣдуя практическія цѣли опубликовалъ обширную работу надъ удѣльными вѣсами водныхъ растворовъ спирта отъ 40 до 100% спирта при 4, 15, 15.6 и 25° С. Въ таблицѣ удѣльные вѣса отнесены къ водѣ при + 4° и + 15.6° С.

Практическую-же цѣль преслѣдуетъ работа K. Reuss'a[6]) (1884) надъ удѣльными вѣсами и расширеніемъ водныхъ растворовъ сѣрнокислаго алюминія, предназначенная для фабрикантовъ, нуждающихся въ опредѣленіи содержанія растворовъ этой соли по удѣльному вѣсу. Наблюденія производились посредствомъ пикнометра. Сообщаются 2 таблицы (для растворовъ чистой и продажной соли), въ которыхъ для каждаго раствора даны полученные изъ 4 отдѣльныхъ наблюденій средніе удѣльные вѣса при 15, 25, 35 и 45° С. (вода при + 4° = 1).

Bender[7]) пользовался при своихъ опредѣленіяхъ тепловаго расширенія водныхъ растворовъ KCl и $NaCl$ ближе не описаннымъ особымъ дилатометромъ (Reischauer), позволявшимъ вводить растворы безъ измѣненія ихъ концентраціи. Расширеніе стекла онъ опредѣлилъ на маленькихъ колбочкахъ, сдѣланныхъ изъ того-же стекла, что и дилатометръ, наполнивъ ихъ при 0°, затѣмъ при 100°

---

1) ib. 16 (1883), p. 2160.

2) Beiblätter zu Wiedem. Ann. 12 (1887), p. 18. Оригиналъ: Philos. Mag. (5) 23 (1887), p. 385.

3) J. Drecker; Über die innere Ausdehnungsarbeit von Flüssigkeitsgemischen im Vergleich zu derjenigen ihrer Bestandteile; Wiedemanns Ann. 20 (1883), p. 870.

4) Ausdehnung, Compressibilität und specifische Wärme von Chlorkalium- und Chlorcalciumlösungen; Wiedemanns Ann. 34 (1888), p. 952.

5) Squibb; см. рефератъ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 18 (1885), p. 103, R.

6) Karl Reuss; Über die Dichten der Lösungen von reinem und käuflichem Aluminiumsulfat, sowie über die Löslichkeitsgrenze von Alaun in Aluminiumsulfatlösung; Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 17 (1884), p. 2888.

7) C. Bender, Studien über Salzlösungen IV; Wiedemanns Ann. 22 (1884), p. 179.

ртутью и взвѣсивъ ихъ; взятъ былъ средній коэфф. тепловаго расширенія стекла между 0 и 100^0. Термостатомъ служила водянная ванна, въ которой температура держалась постоянной до 0.1^0. Чтобы по возможности устранить различіе температуръ между дилатометромъ и термометромъ, сосудъ послѣдняго былъ черезъ пробку вставленъ въ наполненный водой стекляный сосудикъ. Свѣренный съ нормальнымъ термометръ былъ раздѣленъ на $^1/_{50}{}^0$ и отчитывался до 0.01^0 посредствомъ зрительной трубы. Повторныя наблюденія давали объемы растворовъ, различающіеся другъ отъ друга на 2 единицы шестого знака; авторъ считаетъ пятый знакъ надежнымъ. Даны наблюденные объемы при 15 и 20^0, видимые коэфф. расширенія и поправка на дѣйствительные.

Marek [1]) сообщаетъ въ 1884 и 1891 году свои наблюденія надъ плотностями воды.*

Въ 1884 же году опубликовалъ свои изслѣдованія надъ зависимостію плотности воды отъ температуры Bonetti [2]). Наблюденія производились дилатометромъ между 0 и 10^0 C. Дана интерполяціонная формула вида $D = 1 + at - bt^2 + ct^3$, а температура максимальной плотности опредѣлена $= 4.01^0$. Коэффиціентъ расширенія воды отъ 0 до 4^0 найденъ авторомъ $= 158.02 \times 10^{-6}$, между тѣмъ какъ по всѣмъ прежнимъ опредѣленіямъ величина его колеблется между 123×10^{-6} и 136×10^{-6}. Это обстоятельство вызвало возраженіе со стороны Naccari [3]) въ 1885 году, произведшаго новыя опредѣленія расширенія воды въ этихъ границахъ температуры и получившаго въ среднемъ 136.3×10^{-6} изъ нѣсколькихъ независимыхъ другъ отъ друга опредѣленій.

И. Шредеръ [4]) опредѣлилъ въ 1885 году по предложенію Менделѣева плотности растворовъ $HgCl_2$ въ водѣ и спиртѣ. Даны интерполированныя цифры плотностей (вода при $+4^0 = 1$) при 0, 10, 20 и 30^0 C съ 5-ью знаками для растворовъ, содержащихъ отъ 1.22 до 4.725 % $HgCl_2$. Не сказано, какимъ образомъ производились наблюденія.

Gerosa и Mai [5]) (1887) публиковали работу надъ максимальной плотностію смѣсей изъ корреспондирующихъ растворовъ солей и провѣрили при этомъ ходъ измѣненія плотности воды вблизи ея температуры максимальной плотности, который найденъ соотвѣтствующимъ опредѣленіямъ Rossetti; $t_{d_{max.}}$ опредѣлено $= 4.09^0$ C. Изъ растворовъ подвергались изслѣдованію водные растворы NaCl, KCl, NH_4Cl и смѣси ихъ.

1) M. W. J. Marek; Travaux et mémoires du Bureau international des poids et mesures, tome 3 (1884), D. 81 и Wiedemanns Ann. 44 (1891), p. 171.

2) Filippo Bonetti; рефератъ: Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 8 (1884), p. 805; оригиналъ въ Atti della R. Acc. dei Lincei (3) 8 (1884), p. 323.

3) A. Naccari; рефератъ: Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 10 (1886), p. 13; оригиналъ въ Atti della R. Acc. delle sc. di Torino 20 (1885).

4) И. Шредеръ; Журн. Русск. Ф. Х. Общ. 1895, сентябрь, протоколъ.

5) G. G. Gerosa e E. Mai; рефератъ въ Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 12 (1888), p. 314; оригиналъ: Acc. dei Lincei (4-a) 4 (1887) p. 134.

Удѣльные вѣса водныхъ растворовъ $BeCl_2$ и $BeSO_4$ были изслѣдованы между 0^0 и 22^0 С В. А. Бурдаковымъ[1]) (1887) въ лабораторіи Менделѣева посредствомъ гидростатическаго взвѣшиванія. Интерполяціей получены и даны удѣльные вѣса при 0, 10 и 20^0 С (вода при $+4^0=1$).

Плотность и расширеніе водныхъ растворовъ $CaCl_2$, Na_2CO_3 и $MgCl_2$ служили предметомъ тщательныхъ наблюденій W. Bremer'a[2]). Въ отчетѣ, опубликованномъ въ 1888 году[1]), Bremer занимается растворами $CaCl_2$ и Na_2CO_3, опредѣляя ихъ плотности и расширенія отчасти при помощи пикнометра, отчасти дилатометра въ крайнихъ предѣлахъ температуры отъ -6 до $+100$ С. Въ позднѣйшей работѣ (1901)[3]) сообщаются такія-же наблюденія надъ растворами $MgCl_2$ между тѣми-же температурами, произведенныя дилатометромъ. Въ таблицахъ даны съ 5-ью знаками плотности, отнесенныя къ водѣ при соотвѣтствующей раствору температурѣ.

Опредѣленія плотностей морской и дестиллированной воды* даны С. О. Макаровымъ[4]).

Новѣйшія весьма точныя опредѣленія теплового расширенія воды опубликованы K. Scheel'емъ[5])*, Thiesen[6])*, P. Chappuis[7])* и W. Kreitling'омъ[8])*. Послѣдній авторъ изслѣдовалъ кромѣ того еще тепловое расширеніе абсолютнаго алкоголя и смѣсей его съ водой. Дана таблица плотностей растворовъ алкоголя въ водѣ (отъ 0 до 100% алкоголя) между 0 и 35^0 С. для каждаго пятаго градуса съ 5-ью знаками, при чемъ плотность воды при $+15^0$ принята за единицу.

De Coppet публиковалъ въ теченіи времени отъ 1892 до 1903 года свои тщательныя, произведенныя по усовершенствованному Hope и Exner'омъ методу Rumford'a опредѣленія температуры максимальной плотности воды и различныхъ водныхъ растворовъ, а именно: растворовъ спирта въ водѣ[9]), чистой воды и водныхъ

1) См. Д. Менделѣевъ; Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу, стр. 388 и 454. С.-Петербургъ 1887.

2) G. J. W. Bremer; Solutions salines. Leur densité et dilatation par le chaleur; Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 7 (1888), p. 268. Подробная выдержка самого автора въ Zeitschrift f. physikal. Chemie 3 (1889), p. 423.

3) La densité et la dilatation par le chaleur des solutions de chlorure de magnesium; Archives Néeralndaises des sc. exactes et natur., série II, t. 6 (1901), p. 455, et Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 21 (1902), p. 59.

4) С. О. Макаровъ; Объ измѣненіи удѣльнаго вѣса морской воды; Журн. Русск. Ф. Х. Общ. 23 (1891), II, стр, 30.

5) Karl Scheel; Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur; Wiedemanns Ann. 47 (1892), p. 440.

6) Thiesen; Rapport de la conférence génerale des poids et mesures, Sept. 1889, p. 111.

7) P. Chappuis; Procès Verbaux des séances de 1892 du Comité international des poids et mesures, p. 139 и Wiedemanns Ann. 63 (1897), p. 202.

8) W. Kreitling; Die Ausdehnung des Wassers, des absoluten Alkohols und der Mischungen beider; Dissertation, Erlangen 1892; рефератъ въ Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 18 (1894), p. 58.

9) Comptes rendus 115 (1892), p. 652.

растворовъ сахара [1]), растворовъ $BaCl_2$ [2]), хлористыхъ K, Na, Li и Rb [3]), NH_4Cl, LiBr и LiJ [4]), бромистыхъ и іодистыхъ K, Na, Rb и NH_4 [5]), бромистыхъ и іодистыхъ Ba и Ca и $CaCl_2$ [6]). Температуры даны по водородному термометру $td_{max.}$ для воды найдено = 3.982°.

Въ своей классической работѣ надъ сжимаемостію и тепловымъ расширеніемъ газовъ и жидкостей при давленіяхъ отъ 1 до 3000 атмосферъ Amagat [7]) (1893) изслѣдовалъ кромѣ нѣсколькихъ органическихъ жидкостей также и воду.*

Температурой максимальной плотности воды и нѣсколькихъ растворовъ солей занимается сообщеніе S. Lussana и G. Bozzola [8]) въ 1894 году. $td_{max.}$ для воды найдено = 4.15° C. Относительно растворовъ авторы заключаютъ, что $td_{max.}$ понижается по мѣрѣ увеличенія количества растворенной соли, а при послѣдовательномъ раствореніи двухъ солей дѣйствіе обѣихъ солей на пониженіе $td_{max.}$ равняется суммѣ дѣйствій каждой отдѣльно.

S. de Lannoy [9]) сообщилъ въ 1895 году свои произведенныя дилатометромъ изслѣдованія теплового расширенія водныхъ растворовъ NH_4NO_3, K_3FeCy_6, KBr, $(NH_4)_2SO_4$, $ZnSO_4.7H_2O$, $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ и $MgSO_4.7H_2O$ въ крайнихъ предѣлахъ температуры отъ 0 до + 86° C. Чтобы имѣть возможность судить о достигнутой точности, авторъ опредѣлилъ также и расширеніе воды и сравнилъ полученные объемы съ данными Rossetti; разности достигаютъ 9 единицъ пятаго знака, разности въ 5 и больше единицъ нерѣдки. Термометръ, раздѣленный на $^1/_{10}$°, былъ калиброванъ и сравненъ съ газовымъ термометромъ. Примѣнявшаяся для нагрѣваній дилатометровъ водяная ванна обыкновеннаго устройства была для достиженія большой точности непригодна и авторъ производилъ отчетъ дилатометровъ, если въ теченіи $^1/_4$ часа бóльшихъ колебаній температуры, какъ на 0.02° до 0.03°, не встрѣчалось. Принимая во вниманіе эти колебанія и медленное принятіе температуры жидкостію въ дилатометрѣ, нужно ожидать, при

---

1) Annales de chim. et phys. (VII) 3 (1894), p. 246 et 268; (VII) 28 (1903), p. 145—213.

2) Comptes rendus 125 (1897), p. 533.

3) ib. 128 (1899), p. 1559.

4) ib. 131 (1900), p. 178.

5) ib. 132 (1901), p. 1218.

6) De Coppet et W. Muller; ib. 134 (1902), p. 1208. Въ 1903 году W. Müller опубликовалъ въ Zeitschr. f. physikal. Chemie 43 (1903), p. 109 еще одну произведенную имъ въ лабораторіи de Coppet работу, содержащую опредѣленія $td_{max.}$ водныхъ растворовъ 11 органическихъ веществъ.

7) F. H. Amagat; Mémoires sur l'élasticité et la dilatation des fluides jusqu'aux très hautes pressions; Annales de chimie et de physique (VI) 29 (1893), p. 68—176 et 505—574.

8) S. Lussana e G. Bozzola; рефератъ въ Zeitschr. f. physikal. Chemie 16 (1895), p. 168; оргиналъ: Il nuovo Cimento 35 (1894) p. 31.

9) S. de Lannoy; Experimentelle Untersuchungen über die thermische Ausdehnung von Salzlösungen; Zeitschr. f. physikal. Chemie 18 (1895), p. 443 (переводъ съ французскаго манускрипта).

температурахъ выше 50^0 значительныхъ отклоненій отъ истины въ 5-омъ знакѣ послѣ запятой, которымъ авторъ и ограничиваетъ свои данныя. Въ таблицахъ приведены какъ результаты измѣреній, такъ и результаты графической интерполяціи. Объемъ при 0^0 принятъ равнымъ единицѣ.

Съ цѣлью устранить ошибку, происходящую отъ неполнаго принятія жидкостію въ дилатометрѣ окружающей температуры, C. Forch [1]) (1895) помѣстилъ въ сосудѣ дилатометра сосудъ термометра и элекро-магнитную мѣшалку и далъ цѣлый рядъ тщательныхъ наблюденій надъ тепловымъ расширеніемъ между 0 и 40^0 C водныхъ растворовъ HNO_3, $LiNO_3$, NH_4NO_3, $NaNO_3$, KNO_3, H_2SO_4, Li_2SO_4, $KHSO_4$, K_2SO_4, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, H_3PO_4, KH_2PO_4, K_2HPO_4, KBr, KJ, NaOH, KOH и $ZnCl_2$. Примѣнялась водяная ванна. Всѣ необходимыя поправки для термометра и дилатометра авторъ принялъ во вниманіе и даетъ температуры по газовому термометру. Сообщивъ результаты измѣреній, Forch приводитъ таблицы объемовъ для каждаго 5-аго градуса съ 6-ью знаками (при $0^0 = 1$), полученныхъ графической интерполяціей. Какихъ-либо общихъ законностей, связывающихъ тепловое расширеніе растворовъ съ другими свойствами ихъ, автору найдти не удалось.

По инициативѣ профессора Г. Г. Таммана были произведены въ нашей лабораторіи дилатометрическимъ способомъ изслѣдованія теплового расширенія водныхъ растворовъ солей между 0 и 30^0 C. R. Hasselbladt'омъ и W. Lerche, и между 110 и 150^0 C. K. Zepernick'омъ, опубликованные Г. Г. Тамманомъ въ 1895 году. R. H. изслѣдовалъ растворы KJ, NH_3, KOH и NaOH, а W. L. растворы $(NH_4)_2SO_4$, $BaCl_2$ и $MgSO_4$. Всѣ объемы отнесены къ 1 при 0^0 и даны съ 5 знаками. [2]) K. Z. опредѣлилъ, работая съ паровымъ термостатомъ, расширеніе воды и водныхъ растворовъ NaCl, KCl, HCl, H_2SO_4, NaOH, Na_2SO_4, N_2CO_3 и $CaCl_2$ [3]). Въ виду значительности неизбѣжныхъ погрѣшностей, связанныхъ съ наблюденіями при температурахъ выше 100^0, объемы даются съ 4 знаками (при $0^0=1$). Въ предѣлахъ ошибокъ эти послѣднія опредѣленія подтверждаютъ высказанный Г. Г. Тамманомъ уже прежде постулатъ, что изобары растворовъ, отнесенныя къ 1 при 0^0, должны пересѣкаться между собой при температурахъ между 120 и 130^0.

Увеличеніе объема воды при нагрѣваніи отъ 0 до 100^0 было опредѣлено въ Physikalisch-Technische Reichsanstalt въ Шарлоттенбургѣ тремя наблюдателями, M. Thiesen, K. Scheel, и L. Sell [4]), въ 1895 году равнымъ 0.043272. Вода, помѣщенная въ дилатометрѣ, нагрѣвалась до 100^0 и затѣмъ взвѣшиваніемъ опредѣлялось количество ртути, вошедшей въ дилатометръ при охлажденіи его до 0^0.

1) Carl Forch; Experimentaluntersuchungen über die Wärmeausdehnung wässeriger Lösungen; Wiedemanns Ann. 55 (1895), p. 100.

2) Результаты помѣщены въ работѣ: G. Tammann; Über die Abhängigkeit der Volumina von Lösungen vom Druck; Zeitschr. f. physikal. Chemie 17 (1895), p. 630.

3) K. Zepernick und G. Tammann; Über die Volumina einiger wässeriger Salzlösungen zwischen 100 und 150^0; Zeitschr. f. physikal. Chemie 16 (1895), p. 659.

4) Выдержка изъ „Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt" 2 (1895), p. 73, помѣщена въ Zeitschr. für Instrumentenkunde 16 (1896), p. 49.

Pettinelli и Marolli[1]) (1896) опредѣлили посредствомъ дилатометра температуру наибольшей плотности воды (4.08° C.) и водныхъ растворовъ метиловаго и этиловаго спирта и уксусной кислоты.

Измѣренія теплового расширенія воды съ точностію, не достигнутой до сихъ поръ ни однимъ наблюдателемъ, сообщены были въ 1897 и 1901 году M. Thiesen, K. Scheel и H. Diesselhorst-омъ[2]) *.

Относящаяся наконецъ къ 1900 году работа Plato, Domke и Harting-a[3]) содержитъ, кромѣ наблюденій надъ расширеніемъ воды*, опредѣленія плотностей водныхъ растворовъ тростниковаго сахара, заключавшихъ 1, 10, 20 и т. д. до 70 % сахара, между 0 и 60°. Авторы работали путемъ гидростатическаго взвѣшиванія полаго, отяжеленнаго ртутью и запаяннаго стеклянаго сосудика, устраняя образомъ наблюденій всѣ сколько-нибудь значительные источники погрѣшностей. Термостатомъ служила водяная ванна большихъ размѣровъ (35 литровъ), температура въ которой держалась однако только до 0.1° постоянной[4]). Термометръ Füss'a (Einschlussthermometer) изъ Iенскаго стекла (Jenaer Glas 16^{III}) съ дѣленіями на 0.1° былъ сличенъ съ газовымъ термометромъ. Въ таблицахъ даны съ пятью десятичными знаками, кромѣ наблюденныхъ, полученные интерполяцiей по уравненію 3-ьей степени плотности, отнесенныя къ водѣ при 15°, для каждаго процента и градуса въ показанныхъ предѣлахъ концентраціи и температуры.

Обзоръ результатовъ опредѣленій теплового расширенія воды.

Для обсужденія вопроса, насколько это весьма не малое количество затраченнаго въ теченіи болѣе столѣтія труда и остроумія ознакомило насъ съ тепловымъ расширеніемъ воды и ея растворовъ, сравнимъ и разсмотримъ результаты, достигнутые различными наблюдателями.

Что касается сначала воды, то въ статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды“[5]) я уже сопоставилъ результаты наблюденій, произведенныхъ въ предѣлахъ температуры отъ 0 до 80°, выпустивъ при этомъ однако наблюденія древнѣйшихъ изслѣдователей до Bischof'a (1810); послѣднее было сдѣлано потому, что числовыя данныя этихъ наблюдателей очень ошибочны и носятъ болѣе характеръ качественныхъ изслѣдованій, чѣмъ измѣреній. Уже

1) P. Pettinelli e B. Marolli; рефератъ въ Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 2· (1897), p. 182; оригиналъ: Riv. scient. indust. 28 (1896), p. 64.

2) M. Thiesen, K. Scheel und H. Diesselhorst; Über eine absolute Bestimmung der Ausdehnung des Wassers; Wiedemanns Ann. 60 (1897), p. 340 и Wiss. Abhandlungen der Phys.-Techn. Reichsanstalt 3 (1900). Рефератъ: Beiblätter zu Wiedem. Ann. 25 (1901), p. 13.

3) F. Plato, J. Domke und H. Harting; Die Dichte, Ausdehnung und Kapillarität von Lösungen reinen Rohrzuckers in Wasser; Wiss. Abhandlungen d. K. Normal-Aichungs-Kommission, Heft II (1900). J. Springer, Berlin.

4) См. объ этомъ въ моей статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды“; Труды Общ. Естествоиспыт. при Юрьевскомъ университ. XI (1902), стр. 9.

5) Труды Общ. Естествоиспыт. при Юрьевскомъ Универ. XI (1902).

неимѣніе хорошихъ и главнымъ образомъ сравнимыхъ въ своихъ показаніяхъ термометровъ обусловливало очень значительное разногласіе въ опредѣленіяхъ температуры, кромѣ того часть этихъ изслѣдователей или упускала изъ виду, или-же пренебрегала расширеніемъ стекла своихъ приборовъ, опредѣляя его въ крайнемъ случаѣ на стеклѣ иного происхожденія, чѣмъ то, изъ котораго были сдѣланы употреблявшіеся приборы, или пользуясь такими опредѣленіями другихъ авторовъ“ [1]). Въ упомянутомъ обзорѣ результатовъ измѣреній было показано, что объемы воды въ предѣлахъ температуры отъ 0 до 30⁰ намъ теперь извѣстны съ погрѣшностію не выше 2 или 3 единицъ шестого знака послѣ занятой; отъ 30 до 40⁰ погрѣшности уже больше раза въ два, а отъ 40 до 80⁰ онѣ составляютъ 2 или 3 единицы пятаго десятичнаго знака. Наконецъ отъ 80 до 100⁰ эти погрѣшности, полагаю, не меньше одной десятитысячной.

Здѣсь надлежитъ разсмотрѣть еще измѣренія теплового расширенія воды ниже 0 и выше 100⁰ и опредѣленія температуры максимальной плотности воды.

Таблица № I содержитъ сводъ объемовъ воды при температурахъ ниже ея точки замерзанія, результаты систематическихъ изслѣдованій Despretz, Pierre

Таблица № I.

Объемъ при 0^0 принятъ = 1. Давленіе = 1 атм.

Температуры Cels.	Объемы Despretz [2]) Мет. Rumford 1839.	Δ Weidner-Despretz.	Объемы Pierre [3]) Дилатом. 1845.	Δ Weidner-Pierre.	Объемы Weidner [4]) Дилатом. 1866.
— 1	1.0000869	— 13.9	1.0000962	— 23.2	1.000073
— 2	1.0001808	— 15.8	1.0001989	— 33.9	1.000165
— 3	1.0002953	— 17.3	1.0003117	— 33.7	1.000278
— 4	1.0004349	— 22.9	1.0004382	— 26.2	1.000412
— 5	1.0005717	+ 1.3	1.0005819	— 8.9	1.000573
— 6	1.0007914	— 35.4	1.0007465	+ 9.5	1.000756
— 7	1.0010084	— 41.4	1.0009355	+ 31.5	1.000967
— 8	1.0012463	— 37.3	1.0011526	+ 56.4	1.001209
— 9	1.0015040	— 28.0	1.0014013	+ 74.7	1.001476
— 10			1.0016851	+ 81.9	1.001767
— 11			1.0020070		
— 12			1.0023729		
— 13			1.0027839		
— 14			1.0032446		
— 15			1.0037584		

1) Bischof также еще не самъ опредѣлилъ расширеніе стекла, а воспользовался среднимъ коэфф. изъ опредѣленій другихъ авторовъ; см. Gilberts Ann. 35 (1810), p. 318.
2) Annales de chim. et phys. 70 (1889), p. 24.
3) ib. (III) 15 (1845), p. 351.
4) Poggendorffs Ann. 129 (1866), p. 305—308.

и Weidner'a. Данныя Despretz, отнесенныя къ 1 при + 4° C, были перечислены на 1 при 0°; объемы Pierre'a даны такъ, какъ они подчислены для цѣлыхъ градусовъ Frankenheim'омъ,[1]) такъ какъ Pierre опубликовалъ свои объемы только при тѣхъ температурахъ, при которыхъ онъ ихъ наблюдалъ; наконецъ помѣщенные въ таблицѣ объемы Weidner'a представляютъ среднія отнесенныя къ 1 при 0° числа, взятыя изъ данныхъ имъ четырехъ таблицъ объемовъ при одинаковыхъ температурахъ[2]). Въ столбцахъ, обозначенныхъ Δ, даны отклоненія значеній Despretz и Pierre'a отъ значеній Weidner'a въ единицахъ шестого знака послѣ запятой.

Объемы Pierre-a, какъ видно изъ таблицы № I, до —5° превышаютъ на 3 до 18 единицъ шестого знака объемы обоихъ другихъ авторовъ, далѣе же до —9° наибольшіе объемы у Despretz; при послѣдней температурѣ разница между Despretz и Pierre достигаетъ 103 единицъ 6-ого знака. Объемы Weidner-a до —4° включительно меньше объемовъ обоихъ другихъ, а начиная съ —5° они находятся въ серединѣ между ними, и разности достигаютъ 82 единицъ 6-ого знака. Какъ изъ этого видно, объемы воды отъ 0° до —10° извѣстны не ближе, какъ до единицы четвертаго знака послѣ запятой.

Температура максимальной плотности ($t_{d_{max.}}$) воды, опредѣленія которой были произведены, какъ это видно изъ собранной литературы, очень многими изслѣдователями, колеблется по наблюденіямъ до Hällström-a, который далъ сводъ ихъ[3]), въ крайнихъ предѣлахъ между +1.76° и +4.44° C. Послѣ Hällström-a до настоящаго времени данныя различныхъ наблюдателей уже гораздо болѣе согласны между собой и показываютъ колебанія въ предѣлахъ отъ +3.75° до +4.15° C. Позднѣйшія наиболѣе достовѣрныя наблюденія,

Scheel[4])	$t_{d_{max.}}$	= 3.960°	по водородному термометру,
Kreitling[5])	„	= 3.973°	
de Coppet[6])	„	= 3.982°	
Thiesen-Scheel-Diesselhorst[7])	„	= 3.98°	

даютъ въ среднемъ $t_{d_{max.}} = 3.97°$.

Разсматривая наконецъ результаты опредѣленій теплового расширенія воды между 100 и 200° Sorby[8]), Менделѣева[9]), Waterston-a[10]), Hirn-a[11]) и Zepernick-a[12]),

1) Poggendorffs Ann. 162 (1852), p. 460
2) Значеніе для — 4° въ первой таблицѣ Weidner'a я выпустилъ, такъ какъ оно по всей вѣроятности искажено опечаткой.
3) Poggendorffs Ann. 1 (1824), p. 148.
4) Wiedemanns Ann. 47 (1892), p. 440.
5) Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 18 (1894), p. 59.
6) Annales de chim. et phys. (VII) 3 (1894), p. 246.
7) Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 25 (1901), p. 13.
8) Philos. Mag. (4) 18 (1859), p. 86.
9) Liebigs Ann. 119 (1861), p. 10.
10) Philos. Mag. (4) 26 (1863), p. 127.
11) Annales de chim. et phys. (4) 10 (1867), p. 47.
12) K. Zepernick und G. Tammann; Zeitschr. f. physikal. Chemie 16 (1895), p. 659.

мы должны, чтобы сравнить ихъ между собою, отнести эти данныя объемовъ воды при различныхъ давленіяхъ къ одинаковому давленію одной атмосферы. Это связано однако съ затрудненіями за неимѣніемъ удовлетворительныхъ данныхъ объ измѣненіи коэффиціента сжатія воды (μ) съ температурой между 100 и 200^0. Въ таблицѣ коэффиціентовъ сжатія воды, сообщенной Amagat [1]) и содержащей температуры 100 и 198^0, не только не хватаетъ значенія μ для 198^0 и интервала давленія 1 до 100 атм., но и нѣтъ никакихъ данныхъ для температуръ промежуточныхъ между 100 и 198^0. Д. И. Менделѣевъ [2]) выразилъ измѣненіе μ съ температурой на основаніи опредѣленій этого коэффиціента между 0 и 100^0, произведенныхъ Pagliani и Vicentini [3]), параболой слѣдующаго вида:

$$\mu = 10^{-6} (50.49 - 0.348\,t + 0.0026\,t^2),$$

и примѣнилъ эту формулу для подчисленія μ для температуръ выше 100^0. Но разъ эти данныя Pagliani и Vicentini оказались въ сравненіи съ опубликованными позднѣе данными Amagat (1893) явно низки, да и кромѣ того нѣтъ достаточнаго основанія предполагать, что зависимость μ отъ температуры выше 100^0 выразится той-же параболой, какъ ниже 100^0, гдѣ вода, отличаясь отъ другихъ жидкостей, имѣетъ аномалію. Предварительное подчисленіе показало, что получающіеся объемы, будемъ ли мы подчислять поправку, принимая значенія μ по формулѣ Менделѣева или интерполируя ихъ прямолинейно изъ данныхъ Amagat, разнятся между собою въ нѣсколькихъ единицахъ пятаго знака, максимумъ въ единицѣ четвертаго знака при поправкѣ данныхъ Hirn-а на давленіе въ 15 атмосферъ, а, какъ сейчасъ увидимъ, разногласіе между данными различныхъ наблюдателей гораздо больше. Поэтому для перечисленія данныхъ Sorby, Waterston-а и Hirn-а на давленіе одной атмосферы я поступилъ слѣдующимъ образомъ: изъ таблицы Amagat для μ при различныхъ температурахъ и давленіяхъ [4]) я экстраполировалъ значеніе μ для 198^0 и давленія 1—100 атмосферъ $= 0.0_4837$ и затѣмъ, прямолинейно интерполируя, подчислилъ значенія μ для промежуточныхъ температуръ:

t =	100^0	120^0	140^0	160^0	180^0	200^0
μ (1 до 100 атм.) =	0.0_4478	0.0_4551	0.0_4624	0.0_4698	0.0_4771	0.0_4844.

Hirn одинъ называетъ давленіе, подъ которымъ находилась вода при наблюденіяхъ, Sorby и Waterston-же не сообщаютъ температуры и давленія, при которыхъ они запаивали свои содержащія воду трубки; если принять эту температуру $t = 0^0$ и давленіе $p = 1$ атм., то расширеніе воздуха и упругость паровъ воды должны были вызвать въ запаянныхъ трубкахъ слѣдующія давленія:

t =	100^0	120^0	140^0	160^0	180^0	200^0 C.
p =	2.3	3.4	5.1	7.7	11.6	17.1 атм.

1) Annales de chim. et phys. (6) 29 (1893), p. 548.
2) Журналъ Р. Ф. Х. Общ. 23 (1891), II, p. 191.
3) Journ. de Phys. (2) 30 (1883), p. 461.
4) l. c. p. 548.

Sorby даетъ слѣдующіе объемы [1]), отнесенные къ 1 при 0⁰:

t =	100^0	125^0	150^0	175^0	200^0 C.
v_t =	1.0430	1.0643	1.0897	1.1204	1.1566.

Графической интерполяціей въ большомъ масштабѣ мною были отсюда получены объемы при нижеприведенныхъ температурахъ и введены упомянутыя поправки на давленіе:

t =	100	120	140	160	180	200⁰ C.
p =	2.3	3.4	5.1	7.7	11.6	17.1 атм.
$v_{t,p}$ =	1.0430	1.0598	1.0789	1.1013	1.1270	1.1566
$\mu\,(p-1)$ =	0.0_46	0.0_313	0.0_325	0.0_347	0.0_382	0.0_2136
$v_{t,\,p=1}$ =	1.0431	1.0599	1.0791	1.1018	1.1278	1.1580

Данныя Waterston-а и Hirn-а, отнесенныя къ 1 при 4⁰, были перечислены на 1 при 0⁰ и затѣмъ, какъ только что показано, введена поправка на давленіе, при чемъ для объемовъ Hirn-а $p = 15.1$ атм. Въ таблицѣ № II сопоставлены исправленные такимъ образомъ объемы Sorby, Waterston-а и Hirn-а, а также объемы Zepernick-Tammann-а и Менделѣева, изъ которыхъ, перечисленныхъ уже самими авторами на давленіе одной атмосферы, первые внесены безъ измѣненія, вторые послѣ графической интерполяціи для означенныхъ температуръ. Въ столбцахъ, обозначенныхъ Δ, даны отклоненія отъ объемовъ Hirn-а въ единицахъ четвертаго десятичнаго знака.

Таблица № II.

Объемы при 0⁰ приняты = 1. Давленіе = 1 атм.

Температуры.	Объемы Sorby 1859.	Δ Hirn-Sorby.	Объемы Менделѣева 1861.	Δ Hirn-Менд.	Объемы Waterston'a 1863.	Δ Hirn-Waterst.	Объемы Zepernick-Tammann'a 1895.	Δ Hirn-Zep.	Объемы Hirn'a 1867.
100	1.0431	+ 6	1.0427	+10	1.0433	+ 4	—		1.0437
120	1.0599	+ 7	1.0614	— 8	1.0609	— 3	1.0606	0	1.0606
140	1.0799	+ 3	1.0819	—17	1.0814	—12	1.0802	0	1.0802
160	1.1018	+ 5	—		1.1050	—27	—		1.1023
180	1.1278	— 1	—		1.1316	—39	—		1.1277
200	1.1580	+20	—		1.1625	—25	—		1.1600

Наибольшаго довѣрія заслуживаютъ безъ сомнѣнія опредѣленія Hirn'a, производившаго свои наблюденія съ большой предосторожностію и тщательностію и получавшаго при четырехъ- и пятикратномъ повтореніи наблюденій вполнѣ согласные результаты. Хотя Hirn даетъ полученные имъ объемы съ 5-ью десятичными знаками, я ограничилъ ихъ въ своей таблицѣ четырмя знаками, потому что, какъ это показываетъ Менделѣевъ, уже здѣсь должны находиться значитель-

---

1) l. c. p. 86.

ныя погрѣшности. Менделѣевъ-же указываетъ [1]) и на то, что принятый Hirn'омъ среднiй коэффицiентъ расширенiя мѣди (для своего мѣднаго сосуда) низокъ, а это обстоятельство обусловливаетъ въ его объемахъ ошибку въ среднемъ около пяти десятитысячныхъ долей объема. Какъ видно изъ таблицы № II разногласiе, кромѣ двухъ объемовъ Zepernick-Tammann'а, вполнѣ совпадающихъ съ объемами Hirn'а, всего меньше между данными Sorby и Hirn'а; оно ограничивается единицами четвертаго знака, за исключенiемъ только объема при 200^0, который однако у Hirn'а полученъ экстраполированiемъ и потому быть можетъ нѣсколько высокъ. Принимая во вниманiе вышесказанное и то, что эти объемы получены столь различнымъ образомъ (Sorby работалъ въ запаянныхъ стекляныхъ трубкахъ, а Hirn съ вѣсовымъ термометромъ) нужно назвать согласiе результатовъ обоихъ авторовъ весьма удовлетворительнымъ. Сильно уклоняются отъ названныхъ объемы Менделѣева и Waterston'а. Менделѣевъ впрочемъ самъ называетъ свои результаты только предварительными. Waterston, производившiй наблюденiя даже до 320^0, допустилъ повидимому погрѣшность, сильно увеличившую всѣ его объемы. Такимъ образомъ объемы воды между 100 и 200^0 установлены не ближе какъ до тысячной доли объема или, относительно температуры, съ точностiю до 1^0.

Для болѣе легкаго обзора сопоставляю сдѣланные выводы о достигнутой до настоящаго времени точности въ установкѣ теплового расширенiя воды:

Отъ — 10^0	до 0^0	объемы	извѣстны	до	$0.0_3 1$	
„ 0^0	„ + 30^0	„	„	„	$0.0_5 2$	или $0.0_5 3$
„ + 30^0	„ + 40^0	„	„	„	$0,0_5 4$	„ $0.0_5 6$
„ + 40^0	„ + 80^0	„	„	„	$0.0_4 2$	„ $0.0_4 3$
„ + 80^0	„ + 100^0	„	„	„	$0.0_3 1$	(приблизительно)
„ + 100^0	„ + 200^0	„	„	„	$0.0_2 1$.	

Общаго закона, выражающаго зависимость объема воды отъ температуры, до сихъ поръ найдти не удалось, и теоретически выведенныя формулы, предложенныя de Heen [2]). Авенарiусомъ [3]), Grimaldi [4]), Heilborn [5]), Jäger [6]) и Rankine'омъ [7]), только отчасти удовлетворяютъ наблюденiямъ. Бóльшая часть наблюдателей удовольствовалась поэтому эмпирическими формулами вида

$$v_t = v_0 \ (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 \ldots\ldots),$$

подчисляя постоянныя α, β, $\gamma \ldots$ изъ своихъ наблюденiй для всего разсматримаего интервала температуры, какъ это сдѣлали напр. для предѣловъ отъ 0 до 100^0

1) Журналъ Р. Ф. Х. Общ. 23 (1891) II, стр. 192—193.
2) Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 8 (1884), p. 809.
3) Журналъ Р. Ф. Х. Общ. 16, (1884) II, стр. 242 и 400.
4) Grimaldi; Sopra alcune equazioni della teoria dei liquidi. Modica 1887.
5) E. Heilborn; Zeitschr. f. physikal. Chemie 7 (1891), p. 367.
6) G. Jäger; Wien. Ber. 101, 2 Abteilung (1892), p. 920; Winkelmann, Physik II, 2 (1896), p. 105.
7) См. Хвольсонъ, Курсъ физики, III (1899), стр, 113.

Biot (для данныхъ de Luc'а) Muncke, Stampfer, Matthiessen, Rossetti, или-же выражая, для достиженія бо́льшаго приближенія формулы къ результатамъ наблюденій, части этого интервала температуры отдѣльными формулами того-же вида съ различными постоянными, такъ напр. Frankenheim[1]) для данныхъ Pierre'а, Kopp, Henrici.

Эмпирическія формулы иного вида были предложены Hagen'омъ и Менделѣевымъ. Формула Hagen'а[2]) даетъ между 0 и 40^0 объемы воды, уклоненія которыхъ отъ данныхъ Thiesen-Scheel-Diesselhorst'а быстро возрастаютъ съ температурой, достигая уже при 40^0 единицы 4-аго знака, между тѣмъ какъ при 5 и 10^0 уклоненія колеблются въ единицахъ шестого знака. Формула-же Менделѣева для воды,

$$S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{(A+t)\,(B-t)\,C},$$

гдѣ S_t обозначаетъ плотность при различныхъ температурахъ, t температуру, а A, B и C суть постоянныя, оказалась въ интервалѣ температуры отъ —10 до 100^0 удовлетворяющею наблюденіямъ, произведеннымъ прежними наблюдателями до Rossetti включительно, а также и Макаровымъ, въ предѣлахъ того разногласія, которое существуетъ между этими данными[3]); примѣнима она также для подчисленія объемовъ воды между 100 и 200^0 съ тѣмъ приближеніемъ къ истинѣ, которое достигнуто пока здѣсь[4]). Но послѣднія весьма точныя опредѣленія расширенія воды отъ 0 до 40^0 Thiesen-Scheel-Diesselhorst'а, по которымъ Менделѣевъ вновь подчислилъ постоянныя своей формулы[5]), показали однако, что получающаяся формула хорошо передаетъ наблюденія только въ этомъ интервалѣ, но экстраполировать по этой формулѣ невозможно. Для 100^0 эта формула даетъ значеніе, уклоняющееся отъ средняго, выведеннаго Менделѣевымъ изъ данныхъ прежнихъ наблюдателей, а также отъ значенія Scheel'я (1892), уже въ третьемъ знакѣ послѣ запятой[6]). Теоретически вывели формулу Менделѣева Д. П. Коноваловъ[7]) и позднѣе R. Luther[8]).

---

1) Poggendorffs Ann. 162 (1852), p. 451.

2) См. въ моей статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды"; Труды Общ. Естество-испыт. при Юрьевскомъ Универс. XI (1902) стр. 5.

3) Д. И. Менделѣевъ; Измѣненіе плотности воды при нагрѣваніи; Журналъ Р. Ф. Х. Общ. 23 (1891) II, стр, 183.

4) Менделѣевъ; l. c. p. 194.

5) Менделѣевъ; Журналъ Р. Ф. Х. Общ. 29 (1897), Временникъ часть 3, стр. 133. См. также 27 (1895), Временникъ часть 2, стр. 133.

6) l. c. Временникъ часть 3, стр. 135.

7) Журналъ Р. Ф. Х. Общ. 18 (1886) I, стр. 395.

8) Zeitschr. f. physikal. Chemie 12 (1893), p. 524.

Интерполяціонное выраженіе для расширенія воды между 30 и 80°.

Для наблюденій надъ расширеніемъ воды, опубликованныхъ мною въ 1902 году [1]), выводы изъ которыхъ были тогда сдѣланы графическимъ путемъ, я подчислилъ [2]) интерполяціонное выраженіе слѣдующаго вида:

$$v_t = 1 - 5.3255\,t + 0.761532\,t^2 - 0.0_2437217\,t^3 + 0.0_4164322\,t^4.$$

Въ таблицѣ № III сопоставлены исчисленные на основаніи этого уравненія объемы воды съ наблюденіями. Разности только въ шести случаяхъ немного больше единицы пятаго десятичнаго знака, въ остальныхъ-же случаяхъ заключаются въ милліонныхъ доляхъ. Только въ двухъ случаяхъ, при 75.76° и 80.04°, эти разности достигаютъ выходящей изъ ряда величины 30 и 39 милліонныхъ;

Табл. № III.

Сводъ наблюденныхъ и вычисленныхъ по интерполяціонному уравненію объемовъ воды.

Температуры по воздушному термометру. — Давленіе = 1 атм.

t°	Объемы воды		Разность	t°	Объемы воды		Разность
	Наблюденіе	Вычисленіе	набл.-вычисл.		Наблюденіе	Вычисленіе	набл.-вычисл.
0°.00	1.000000	1.000000	0.0_400	59°.40	1.016588	1.016588	00
30.00	1.004212	1.004209	+ 03	60.24	1.017024	1.017033	— 09
33.31	1.005263	1.005262	+ 01	60.52	1.017185	1.017182	+ 03
33.56	1.005338	1.005345	— 07	60.57	1.017210	1.017209	+ 01
34.01	1.005500	1.005497	+ 03	64.34	1.019266	1.019269	— 03
37.41	1.006700	1.006698	+ 02	64.90	1.019592	1.019583	+ 09
37.59	1.006763	1.006764	— 01	64.96	1.019629	1.019617	+ 12
39.12	1.007327	1.007338	— 11	64.98	1.019635	1.019628	+ 07
39.30	1.007411	1.007407	+ 04	65.08	1.019696	1.019684	+ 12
44.22	1.009389	1.009384	+ 05	69.44	1.022206	1.022203	+ 03
44.25	1.009400	1.009396	+ 04	69.50	1.022240	1.022239	+ 01
44.73	1.009588	1.009599	— 11	70.05	1.022568	1.022566	+ 02
44.84	1.009644	1.009646	— 02	71.54	1.023457	1.023461	— 04
49.92	1.011898	1.011900	— 02	71.87	1.023649	1.023661	— 12
49.96	1.011927	1.011919	+ 08	73.88	1.024899	1.024896	+ 03
50.08	{1.011980	1.011974	+ 06	73.96	1.024947	1.024940	+ 07
	1.011967}		— 07	75.22	1.025739	1.025735	+ 04
55.10	1.014371	1.014386	— 15	75.76	1.026046	1.026076	— 30
55.16	1.014402	1.014416	— 14	77.77	1.027366	1.027363	+ 03
55.44	1.014559	1.014556	+ 03	79.98	1.028802	1.028809	— 07
55.54	1.014607	1.014606	+ 01	80.04	1.028810	1.028849	— 39

1) О тепловомъ расширеніи воды между 30 и 80°; Труды Общ. Естествоиспыт. при Юрьевскомъ Универс. XI (1902), стр. 1—25.

2) С Б. Шарбе приношу благодарность за оказанную мнѣ при этихъ вычисленіяхъ любезную помощь.

соотвѣтствующіе объемы получены, какъ уже было сказано въ прежней статьѣ [1]), посредствомъ одного и того-же дилатометра, и возникновеніе такой погрѣшности здѣсь вызвано, нужно полагать, какой-нибудь случайностію. Выбрасывая поэтому эти два послѣднія наблюденія, мы получаемъ для средней погрѣшности единичнаго наблюденія круглымъ числомъ $\pm 0.0_5 7$, а алгебраическую сумму погрѣшностей $= + 0.0_5 2$.

Въ дальнѣйшей таблицѣ № IV даны исчисленные по этому уравненію объемы воды отъ 30 до 80⁰ для каждаго градуса съ пятью десятичными знаками.

Табл. № IV.

Объемы воды для каждаго градуса отъ 30 до 80° по воздушному термометру.

Давленіе = 1 атм.

t	v	t	v	t	v
0°.00	1.00000	49°.00	1.01148	69°.00	1.02194
30.00	1.00421	50	1194	70	2254
31	452	51	1240	71	2314
32	483	52	1288	72	2374
33	516	53	1336	73	2435
34	549	54	1384	74	2497
35	584	55	1434	75	2560
36	619	56	1484	76	2623
37	655	57	1534	77	2687
38	692	58	1586	78	2751
39	729	59	1638	79	2816
40	768	60	1691	80.00	2882
41	807	61	1744		
42	847	62	1798		
43	888	63	1853		
44	929	64	1908		
45	971	65	1964		
46	1.01014	66	2021		
47	1058	67	2078		
48	1103	68	2136		

Обзоръ результатовъ опредѣленій теплового расширенія водныхъ растворовъ

Знаніе предѣловъ точности, съ которой извѣстно въ настоящее время тепловое расширеніе воды, даетъ возможность обсудить, хотя только приближенно, тотъ-же вопросъ относительно водныхъ растворовъ, такъ какъ непосредственное сравненіе объемовъ различныхъ растворовъ, по причинѣ зависимости расширенія ихъ отъ концентраціи, невозможно. Хотя опредѣленія теплового расширенія

1) l. c. pag. 21.

производились на растворахъ по большей части по тѣмъ-же методамъ и отчасти тѣми-же наблюдателями, какъ и на водѣ, то однако наблюденій надъ расширеніемъ водныхъ растворовъ, произведенныхъ съ той-же максимальной точностію, какая была достигнута у воды при температурахъ отъ 0 до 30⁰ Thiesen, Scheel, Kreitling, Chappnis и особенно Thiesen-Scheel-Diesselhorst'омъ [1]), мы до сихъ поръ не имѣемъ. По этой причинѣ существующія опредѣленія теплового расширенія водныхъ растворовъ между 0 и 30⁰ нельзя признать столь-же точными, какъ мы это видѣли у воды; опредѣленія на растворахъ здѣсь не точнѣе единицы пятаго десятичнаго знака. Къ этому заключенію нужно придти, принявъ во вниманіе тѣ отклоненія, которыя показываетъ часть только что упомянутыхъ лучшихъ опредѣленій расширенія воды; отклоненія эти достигаютъ 5, 6 и даже 8 единицъ шестого знака. Въ подтвержденіе сказаннаго привожу еще сообщеніе Marignac'а, который при повторныхъ тщательныхъ опредѣленіяхъ расширенія растворовъ отъ 0 до 35⁰, при чемъ термостатомъ служила водяная ванна, получалъ отклоненія, достигавшія двухъ единицъ пятаго знака.

Съ повышеніемъ температуры выше 30 или 40⁰ трудности держать температуру постоянной въ водяныхъ ваннахъ, съ которыми работали наблюдатели, быстро возрастаютъ. Погрѣшность въ установкѣ и равновѣсіи температуры между термометромъ и дилатометромъ или пикнометромъ при температурахъ выше 40⁰ нужно принять, при примѣненіи водяныхъ ваннъ, въ самомъ благопріятномъ случаѣ не менѣе 0.05⁰ [2]), а вблизи 100⁰ эта погрѣшность безъ сомнѣнія еще больше. Разность температуры въ 0.05⁰ отвѣчаетъ разности въ объемахъ растворовъ отъ 40 до 100⁰ въ круглыхъ числахъ 0.0_42 до 0.0_43. На основаніи этого данныя объемовъ водныхъ растворовъ до 100⁰ Karsten'а, Kremers'а и Gerlach'а [3]), которые измѣряли температуру только до 0.1⁰, не могутъ быть точнѣе единицы четвертаго знака послѣ запятой, и только за болѣе новыми опредѣленіями de Heen'а (отъ 10 до 75⁰), Bremer'а (отъ —6 до +100⁰), Lannoy (отъ 0 до 86⁰) и Plato-Domke-Harting'а (отъ 0 до 60⁰; гидростат. взвѣшиваніе), такъ какъ эти авторы весьма тщательно слѣдили за установкой температуры въ водяныхъ ваннахъ, можно признать колебаніе погрѣшностей въ пятомъ знакѣ. У Plato-Domke-Harting'а таковыя погрѣшности непосредственно видны въ данныхъ объемовъ воды, гдѣ

---

1) См. въ моей статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды"; Труды Общ. Естествоиспыт. при Юрьевскомъ Универс. XI (1902), стр. 11—12.

2) Д. И. Менделѣевъ даетъ этотъ предѣлъ уже для температуръ отъ 10—30⁰ какъ высшій (0 соединеніи спирта съ водой). S. de Lannoy полагаетъ имѣть возможность при своихъ изслѣдованіяхъ до 86⁰ ручаться за принятіе температуры дилатометромъ до 0.03⁰; но онъ въ то-же время говоритъ, что отчеты своихъ дилатометровъ онъ дѣлалъ, когда въ теченіи ¼ часа не замѣчалось бóльшихъ колебаній температуры какъ на 0.02⁰ или 0.03⁰.

3) Gerlach самъ даетъ свои объемы только съ 4-ьмя знаками, Karsten съ 6-ю, Kremers съ 5-ью знаками.

онѣ составляютъ 5 до 9 единицъ пятаго знака[1]). Болѣе точными (съ погрѣшностями около 3 единицъ пятаго знака) должно признать дилатометрическія-же наблюденія W. W. I. Nicol'я (отъ 45 до 80^0, кромѣ того наблюденія при 20^0), работавшаго съ паровымъ термостатомъ особаго устройства и тѣмъ имѣвшаго возможность держать температуру съ достаточной продолжительностію постоянной.

Выше 100^0 наблюденія на растворахъ произведены тѣми-же изслѣдователями, которые опредѣляли при этихъ температурахъ и расширеніи воды, Sorby и Zepernick, а потому сказанное уже относительно воды примѣнимо и здѣсь: погрѣшности въ объемахъ не менѣе единицы третьяго знака.

Наконецъ и достигнутая точность опредѣленій теплового расширенія растворовъ ниже 0^0 а также ихъ температуры максимальной плотности та-же, что и для воды. Наблюденія производились отчасти тѣми-же изслѣдователями (Despretz, de Coppet).

Изслѣдованія теплового расширенія водныхъ растворовъ повели къ установкѣ слѣдующихъ закономѣрностей:

Отмѣченное уже Bischof'омъ явленіе, что водные растворы поваренной соли расширяются равномѣрнѣе чѣмъ вода, и что эта равномѣрность тѣмъ больше, чѣмъ крѣпче растворъ, подтверждается послѣдующими изслѣдователями Karsten, W. Schmidt, Gerlach, Bender, Менделѣевъ, Bremer, Plato-Domke-Harting, которые обобщаютъ это правило, распространяя его на всѣ водные растворы при нагрѣваніи ихъ до 100^0. Но что и выше 100^0 это правило удерживаетъ силу, показываютъ Sorby и Менделѣевъ. Другими словами кривыя, изображающія зависимость объемовъ различныхъ растворовъ отъ температуры, тѣмъ болѣе приближаются къ прямой линіи, чѣмъ больше концентрація растворовъ.

Gerlach заключаетъ изъ сравненія расширенія воды и твердыхъ солей, что дѣйствительное расширеніе водныхъ растворовъ солей всегда превышаетъ расширеніе, подчисленное изъ расширеній растворителя и растворенной соли[2]). Присоединяю сюда положеніе Bender'a[3]), что коэффиціентъ расширенія смѣси растворовъ одной и той-же соли различныхъ концентрацій больше, чѣмъ ариѳметическое среднее изъ коэффиціентовъ расширенія смѣшиваемыхъ растворовъ, и что разность между такимъ образомъ подчисленнымъ и наблюдаемымъ коэффицентами тѣмъ больше, чѣмъ больше различіе между концентраціями разсматриваемыхъ растворовъ.

Новую правильность для водныхъ растворовъ открылъ Kremers, но въ то-же время затемнилъ ее своимъ способомъ подчисленія результатовъ. Онъ подчислилъ объемы своихъ растворовъ при различныхъ температурахъ, полагая объемъ воды, находившейся въ нихъ, при всѣхъ температурахъ равнымъ 100[4]). Полу-

1) См. въ моей статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды“ стр. 12 и 24.
2) l. c. p. 113.
3) Wiedemanns Ann. 22 (1884) p. 179.
4) Pogg. Ann. 105 (1858), p. 381—382.

ченные такимъ образомъ числа можно разсматривать какъ объемы, которые принимаютъ 100 единицъ воды, взятыя при различныхъ температурахъ, если растворять въ нихъ нѣкоторое одинаковое количество соли. Эти числа показываютъ ту особенность, что они съ повышеніемъ температуры сначала возрастаютъ и, достигнувъ максимума, затѣмъ уменьшаются, т. е. объемы растворовъ въ сравненіи съ объемами воды имѣютъ при нѣкоторой температурѣ максимумъ разности [1]). Авторъ затѣмъ указываетъ на то, что температуры этого максимума, различныя для различныхъ солей, мѣняются у растворовъ однойи той-же соли незначительно, даже при очень большихъ измѣненіяхъ концентраціи (въ 4 и 5 разъ) [2]). Полученные имъ температуры для максимума разности нѣсколько не вѣрны по причинѣ ошибочности примѣненнаго образа подчисленія [3]). Указавъ затѣмъ еще на исключеніе изъ упомянутаго правила у растворовъ $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgJ_2, NaJ и KJ [4]), температура максимума разности которыхъ мѣняется съ концентраціей, Kremers ближе въ разсмотрѣніе этого явленія не входитъ.

Гораздо позже (въ 1881 году) замѣтилъ это явленіе de Heen, не зная повидимому объ открытіи Kremers'а. Вычитая объемы воды при различныхъ температурахъ изъ объемовъ растворовъ при соотвѣтствующихъ температурахъ, de Heen [5]) получаетъ разности, которыя показываютъ максимумъ при нѣкоторыхъ опредѣленныхъ температурахъ, неодинаковыхъ для растворовъ различныхъ солей, и выводитъ изъ наблюденныхъ фактовъ слѣдующія два положенія [6]): 1) Если раствореніе соли въ водѣ увеличиваетъ коэффиціентъ расширенія, то это происходитъ только до нѣкоторой опредѣленной температуры, послѣ которой наступаетъ обратное явленіе; показавъ затѣмъ, что при температурахъ, соотвѣтствующихъ максимуму, коэффиціенты расширенія воды и растворовъ становятся равными, 2) температуры, при которыхъ коэффиціенты расширенія воды и растворовъ приравниваются, въ общемъ мало измѣняются съ концентраціей растворовъ, но сильно зависятъ отъ природы соли. Въ противоположность Kremers'у растворъ $MgCl_2$ у de Heen-а не составляетъ исключенія изъ второго положенія, но исключеніемъ является растворъ $MgSO_4$ (не изслѣдованный Kremers'омъ), при чемъ de Heen замѣчаетъ, что въ этомъ случаѣ температура равенства коэффиціентовъ расширенія

---

1) Срществуютъ однако и исключенія; таковы растворы CdJ_2 и ZnJ_2, для которыхъ эти числа до 100° постоянно увеличиваются.

2) Pogg. Ann. 111 (1860) p. 75—78.

3) Полагая объемъ воды при всѣхъ температурахъ равнымъ 100, авторъ получилъ числа не сводящіяся на одно и то-же количество раствора, а на количества его, стоящія въ отношеніи удѣльныхъ вѣсовъ воды (Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie I, p. 793, 2-te Auflage, Leipzig 1891).

4) Pogg. Ann. 111 p. 79.

5) P. de Heen; Mémoires couronnés et autres mém. pabliés par l'acad. R. des sc. etc. de Belgique, collection in 8°, tome 31 (1881).

6) l. c. p. 46—48.

понижается съ повышеніемъ концентраціи раствора [1]). Наконецъ de Heen подтверждаетъ правило Marignac'a [2]), сходное съ положеніемъ Bender-а и гласящее, что, если примѣшивать воду къ раствору, коэффиціентъ расширенія новаго раствора выше средняго коэффиціента обѣихъ смѣшанныхъ жидкостей.

Уже Gerlach'омъ было отмѣчено то явленіе, что пересѣченіе кривыхъ расширенія растворовъ съ кривой воды и между собой имѣетъ мѣсто для части изслѣдованныхъ имъ растворовъ (напр. $LiCl$, NH_4Cl, K_2CO_3) въ интервалѣ температуры отъ 0 до 100^0, а для другихъ растворовъ кривыя расширенія проходятъ въ этомъ интервалѣ температуры все время выше кривой воды, не пересѣкаясь и между собой. Bremer, не упоминая о Gerlach'ѣ, болѣе точно устанавливаетъ относительно изслѣдованныхъ имъ растворовъ слѣдующее [3]): Если сравнивать расширеніе двухъ растворовъ различной концентраціи, взятыхъ съ одинаковымъ объемомъ при 0^0, то оказывается, что болѣе крѣпкій растворъ расширяется въ началѣ сильнѣе; но разница въ расширеніи обоихъ растворовъ уменьшается по мѣрѣ поднятія температуры и наконецъ начинаетъ преобладать расширеніе менѣе крѣпкаго раствора. Такимъ образомъ кривыя, выражающія расширеніе растворовъ $CaCl_2$, Na_2CO_3 и $MgCl_2$, отнесенныя къ 1 при 0^0, пересѣкаются при нѣкоторой температурѣ выше 0^0, т. е. объемы растворовъ снова приравниваются. Эти температуры пересѣченія по Bremer'у для растворовъ различной концентраціи одной и той-же соли „приблизительно" равны [4]). Въ среднемъ кривыя расширенія растворовъ $CaCl_2$ пересѣкаются при 92.0^0 [5]), растворовъ Na_2CO_3 при 124.3^0 [5]) и $MgCl_2$ при 55.7^0 [6]). Эти среднія температуры получены изъ слѣдующихъ чиселъ для растворовъ послѣдовательно возрастающей концентраціи:

Для $CaCl_2$,	для Na_2CO_3	и для $MgCl_2$
90.4^0	127.8^0	57.4^0
91.1^0	117.3^0	53.5^0
91.4^0	127.7^0	58.6^0
87.4^0	Среднее $124,3^0$	Среднее 55.7^0
96.0^0		
91.3^0		
94.6^0		
Среднее 92.0^0		

1) Это замѣчаніе относительно температуры максимума въ подобныхъ случаяхъ сдѣлано было также и Kremers-омъ; Pogg. Ann. 111, p. 48.

2) Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période, 39 (1870), p. 298—299 и Annales de chimie et de physique 4-ième série, 22 (1871), p. 415.

3) Zeitschr. f. physikal. Chemie 3 (1889), p. 423 и продолженіе въ Archives Néerlandaises des sc. exactes et nat., série II, t. VI (1901), p. 455.

4) Zeitschr, f. physikal. Chemie 3 (1889), p. 434 и 439.

5) ib. p. 440.

6) Archives Néerlandaises etc. II série, t. VI (1901), p, 468.

Описаніе приборовъ, образа наблюденій и подчисленій.

Послѣ того какъ для измѣреній тепловаго расширенія былъ избранъ дилатометръ, первой и весьма не легкой задачей, отъ успѣшнаго рѣшенія которой вполнѣ зависѣла самая возможность опредѣлить тепловое расширеніе жидкостей съ точностію по крайней мѣрѣ до единицы пятаго десятичнаго знака, было построеніе соотвѣтствующаго цѣли термостата. Рядъ предварительныхъ опытовъ показалъ, что нужно было достигнуть возможности держать температуру постоянной до 0.01^0 въ теченіи около получаса.

Термостатъ.

Въ своемъ окончательномъ видѣ построенный термостатъ изображенъ на рисункѣ I. Стеклянная труба AB, составляющая главную часть всего прибора и служащая для помѣщенія нагрѣваемыхъ предметовъ, имѣла слѣдующіе размѣры: длина 90 см., діаметръ 6 см., толщина стѣнокъ 1,5 мм. При B эта труба была съужена и спаяна съ трубкой BC (діаметръ 1.5 см., толщина стѣнки 1 мм.); послѣдняя была въ свою очередь спаяна съ трубкой CD (діаметръ 1.2 см., стѣнка 1 мм.), направленной параллельно трубѣ AB и съуженной въ концѣ до трубки DE; эта трубка DE была вставлена посредствомъ каучуковой пробки въ сосудъ FGH; наконецъ трубка GH входила черезъ каучуковую пробку въ толстостѣнный мѣдный сосудъ K, вмѣстимостію около литра; въ этотъ-же сосудъ вела, проходя черезъ второе сверленіе пробки, трубка LMN, впаянная у N въ стѣнку трубы AB на высотѣ 10 см. надъ нижнимъ концемъ ея. Труба AB была снабжена у A латунной оправой съ плоскимъ широкимъ кольцемъ OP, отверстіе котораго закрывалось латунной-же шейбой QR, прижимавшейся къ кольцу OP посредствомъ 8 винтовъ T (на рисункѣ показаны только два). Между OP и QR вкладывалось для достиженія непроницаемаго для воздуха затвора каучуковое кольце S. Въ отверстіе въ срединѣ шейбы QR вставлена, какъ показано на рисункѣ, стеклянная трубка U съ краномъ, который для предотвращенія всасыванія воздуха въ выка-

чанный термостатъ погружался въ подходящій сосудъ со ртутью. Трубки лѣвой стороны этой замкнутой въ себѣ системы были снабжены двумя стеклянными-же холодильниками, часть CD холодильникомъ VW, а FG холодильникомъ X.

Пары жидкости, кипѣвшей въ сосудѣ K, поступали по трубкѣ LMN въ трубу AB; пройдя затѣмъ черезъ BC, сгущались въ CD и падали въ капляхъ отъ косо обрѣзаннаго конца E черезъ трубку GH обратно въ сосудъ K. Боковое отверстіе Y у трубки DE служило для устраненія образованія висящихъ въ DE столбиковъ жидкости. Нижняя часть трубы AB наполнялась черезъ трубку и кранъ U высасываніемъ воздуха изъ термостата той-же жидкостію, которая кипѣла въ K, до высоты N1, такъ что часть жидкости, сгустившейся на стѣнкахъ трубы AB, стекала тотчасъ-же обратно въ K по трубкѣ NML.

Посредствомъ припаянной къ трубкѣ FGH боковой трубки Z весь приборъ сообщался сначала съ пустымъ баллономъ литровъ 10 вмѣстимостію, затѣмъ съ закрытымъ U-образнымъ ртутнымъ манометромъ и наконецъ съ водоструйнымъ насосомъ, не показанными на рисункѣ. Пустой баллонъ служилъ газовой пружиной, смягчавшей толчки, исходившіе отъ кипящей жидкости, на столько, что чувствительный термометръ въ AB уже обыкновенно не показывалъ колебаній температуры въ парахъ жидкости отъ этихъ толчковъ; безъ этого баллона наблюдались постоянныя колебанія въ 0.2 и болѣе градусовъ. Манометръ былъ сравненъ съ барометромъ. Водоструйный насосъ былъ снабженъ системой трехъ крановъ, дававшей возможность не только быстро высасывать и впускать въ термостатъ воздухъ, но и производить это постепенно, повышая или понижая тѣмъ температуру кипѣнія жидкости въ приборѣ на дробную часть 0.01^0. Главнымъ краномъ, разобщавшимъ насосъ отъ всего прибора, служилъ кранъ Geissler'а (см. рис. III), залитый мною, вмѣсто ртути, полужидкой смѣсью вазелина и воска и въ этомъ видѣ закрывавшійся вполнѣ плотно.

Малый холодильникъ X ниже трубки Z имѣлъ цѣлью сгущать пары, поступавшіе конечно и въ трубку HG изъ сосуда K, и тѣмъ воспрепятствовать перегонкѣ въ баллонъ по трубкѣ Z. Охлаждающая вода проводилась сначала въ холодильникъ X и шла уже отсюда въ верхній холодильникъ.

Для изолировки нагрѣваемыхъ частей аппарата отъ теплового обмѣна съ окружающимъ воздухомъ сосудъ K былъ завернутъ въ азбестовый картонъ, трубка LMN въ войлокъ, а на трубу AB отъ B до N былъ надѣтъ широкій чехолъ изъ картона, снабженный во всю длину на двухъ противуположныхъ сторонахъ стеклянными окнами, такъ что изоляторомъ здѣсь служилъ слой воздуха; только нижняя часть этихъ оконъ, противъ того мѣста, гдѣ находился въ трубѣ AB сосудъ дилатометра, прикрывалась мѣдными пластинками для защиты сосуда дилатометра отъ дѣйствія тепловыхъ лучей, исходившихъ отъ освѣщающихъ лампочекъ, вліяніе которыхъ было замѣтно на установкѣ жидкости въ дилатометрѣ, но не было замѣтно на термометрѣ. Наконецъ еще и баллонъ, къ которому вела трубка Z, былъ тщательно изолированъ, потому что перемѣны температуры въ немъ сильно

вліяли на давленіе во всемъ приборѣ; для этой цѣли онъ былъ помѣщенъ въ просторномъ ящикѣ, плотно закрытомъ и наполненномъ мелкими деревянными стружками.

Въ трубу AB вводился, по снятіи шейбы QR, мѣдный штативъ, опиравшійся затѣмъ на эту шейбу, на которомъ подвѣшивались термометръ и дилатометры. Внизу этого штатива, въ части его помѣщавшейся въ пространствѣ N_1A, къ нему были придѣланы подвижно и параллельно шейбѣ QR двѣ тонкія круглыя мѣдныя пластинки, діаметръ которыхъ былъ только миллиметра на 2 меньше внутренняго діаметра трубы AB; эти пластинки препятствовали смѣшиванію верхнихъ теплыхъ слоевъ жидкости въ пространствѣ N_1A съ ея нижними холодными слоями. Послѣднее было необходимо для защиты скрѣпленія стекла съ оправой OP отъ чрезмѣрнаго нагрѣванія и дѣйствовало на столько удовлетворительно, что требовалось нѣсколькихъ часовъ, чтобы повысить замѣтно на ощупь температуру оправы выше комнатной.

Такъ какъ испарявшейся въ термостатѣ жидкостію служилъ спиртъ, то для скрѣпленія стекла съ оправой OP и шейбой QR употребляющіяся для этой цѣли смолы были непримѣнимы, а способъ вжиганія въ стекло платины и осажденія на послѣдней гальваническимъ путемъ слоя мѣди представлялъ, въ виду значительныхъ размѣровъ трубы AB, немалыя трудности; поэтому я соединилъ стекло съ оправой посредствомъ каучука. Устройство, которое было мною дано для этой цѣли оправѣ и латунной трубкѣ шейбы, видно изъ рисунка II, изображающаго все въ поперечномъ разрѣзѣ по діаметру. Рядомъ съ главнымъ вертикальнымъ кольцемъ β оправы была припаяна къ шейбѣ ея OP вторая латунная кольцеобразная стѣнка α, такъ что получился кольцеобразный желобъ въ 6 мм. шириной и 1 см. глубиной; дно и внутреннія стѣнки этого желоба были покрыты смоченной густымъ каучуковымъ растворомъ каучуковой лентой и затѣмъ промежъ этой каучуковой набойки были вдавлены смазанныя тѣмъ-же растворомъ и поэтому скользкія стѣнки δ стекляной трубы AB. Оставшаяся выше каучука между β и δ щель была залита сургучемъ, служившимъ теперь только для укрѣпленія положенія стекла въ оправѣ, такъ какъ описанная каучуковая выкладка уже сама дала непропускающее воздуха соединеніе стекла съ латунной оправой. Стекляная трубка была вставлена въ латунную трубку S (рис. II) шейбы QR подобнымъ же образомъ, какъ это ближе видно на рисункѣ.

Сосудъ K (см. рис. I) былъ до половины наполненъ грубо истолченымъ стекломъ, которое содѣйствовало равномѣрному кипѣнію жидкости въ сосудѣ. Давленіе газа, питавшаго горѣлку подъ сосудомъ K, самодѣятельно регулировалось особымъ приборомъ, такъ какъ для сохраненія постоянства температуры до 0.01^0 необходимо было сохранять разъ принятый темпъ кипѣнія. Для того чтобы поднимающіеся горячіе газы отъ сосуда K не нагрѣвали трубы AB, между сосудомъ и трубой AB была помѣщена вертикальная азбестовая ширма. Горѣлка и сосудъ K были защищены картоннымъ футляромъ отъ постороннихъ теченій воздуха.

Что далѣе касается жидкости, которую я перегонялъ въ термостатѣ, то, послѣ тщетныхъ попытокъ въ этомъ направленіи съ водой и изобутиловымъ спиртомъ, я остановился на этиловомъ спиртѣ. Хотя первыя двѣ жидкости и дали бы возможность производить наблюденія до 100^0, а примѣненіе этиловаго спирта ограничивало интервалъ 80 градусами, то однако вода, покрывая стѣнки трубы AB термостата а также термометръ и дилатометръ, находившіеся въ термостатѣ, капельками [1]), этимъ не допускала дѣлать отчеты; изобутиловый-же спиртъ, хотя и очищенный перегонкой, не давалъ постоянной температуры, послѣдняя напротивъ постоянно понижалась [2]). Этиловый спиртъ всѣхъ этихъ явленій не показывалъ.

Наблюденіями было наконецъ установлено, что температура въ трубѣ AB термостата въ различныхъ разстояніяхъ отъ ея основанія была всюду одинакова.

Дилатометры.

Для опредѣленія расширенія растворовъ служило три дилатометра. Устройство дилатометровъ № 3 и № 3*a* изображено на рис. IV. Измѣрительная трубка DCBA имѣла между C и B расширеніе, которое служило для воспринятія жидкости при расширеніи ея отъ 0^0 до приблизительно 30^0. Дѣленія на трубкѣ ниже и выше этого расширенія были нанесены въ миллиметрахъ (цифры отвѣчали сантиметрамъ) посредствомъ дѣлительной машины въ тонкомъ слоѣ воска и вытравлены затѣмъ плавиковой кислотой. Внизу сосуда S дилатометра была припаяна изогнутая какъ показано на рисункѣ капиллярная трубка EFG, служившая для наполненія дилатометра. Верхняя часть этой наполнительной трубки была, начиная съ F на одинаковой высотѣ съ B измѣрительной трубки, снабжена дѣленіями вверхъ до конца G.

У E находилась одна вытравленная черта; она служила для того, чтобы, въ случаѣ необходимости замѣнить наполнительную трубку EFG новой, имѣть возможность ограничить вторичныя опредѣленія емкостей только этой новой наполнительной трубкой.

Къ верхнему концу измѣрительной трубки былъ припаянъ сосудъ K, сообщавшійся съ капилляромъ измѣрительной трубки только черезъ U-образную трубку L, впаянную какъ показано на рисункѣ въ сосудъ K. Назначеніе этого устройства было слѣдующее: Такъ какъ дилатометры послѣ наполненія предъ введеніемъ въ термостатъ на обоихъ концахъ запаивались, то сосудъ K имѣлъ цѣлью,

---

1) Устроенный между прочимъ электро-магнитный вытиратель, усложняя весь приборъ, дѣйствовалъ однако ненадежно, такъ какъ не всегда удавалось вытереть одновременно стѣнку, термометръ и дилатометръ,

2) Это замѣчательное явленіе, которымъ я пока далѣе не занимался, не измѣнилось и тогда, когда воздухъ въ термостатѣ былъ замѣненъ CO_2 или N.

увеличивъ объемъ воздуха надъ расширявшейся жидкостію, уменьшить возрастаніе давленія въ дилатометрѣ отъ сжатія воздуха. Въ то-же время однако этотъ сосудъ обусловливалъ погрѣшности, допуская гораздо болѣе обильное испареніе жидкости, особенно при высокихъ температурахъ, чѣмъ если бы былъ запаянъ непосредственно капилляръ измѣрительной трубки. Чтобы затруднить по возможности это испареніе, была впаяна трубка L, въ которой помѣщалась капля ртути.

Третій дилатометръ № 2*a* отличался отъ изображеннаго на рис. IV тѣмъ, что измѣрительная трубка его была короче и поэтому въ верхней части ея были между дѣленіями сдѣланы два расширенія α и β, какъ это показано на рис. V; кромѣ того начало дѣленій F (см. рис. IV) было расположено противъ средины сосуда S, что было менѣе удобно.

Избранныя для дилатометровъ трубки послѣ нанесенія дѣленій, устройства расширеній въ нихъ и сохраненія около 3 сутокъ по льду тщательно калибровались по методу Hällström'а[1]) затѣмъ припаивались всѣ остальныя части и готовый дилатометръ сохранялся около недѣли во льду, пока помѣщенная въ сосудѣ его ртуть не показывала больше повышенія мениска ртути въ измѣрительной трубкѣ, и слѣдовательно термическое послѣдѣйствіе можно было считать прекратившимся. Послѣ этого производилось опредѣленіе емкостей дилатометровъ посредствомъ взвѣшиванія ртути; при этомъ только емкость сосуда S вмѣстѣ съ наполнительной трубкой EFG опредѣлялась при 0^0, емкости-же измѣрительной трубки, а также и наполнительной трубки отъ E до F и отъ F до G[2]) опредѣлялись при комнатной температурѣ и перечислялись затѣмъ на 0^0 при помощи средняго коэффиціента видимаго расширенія ртути въ стеклѣ[3]). Такимъ-же образомъ была опредѣлена и емкость сосуда K.

Всѣ взвѣшиванія производились посредствомъ исправленныхъ разновѣсокъ и дѣлалась поправка на пустоту.

Въ частности еще слѣдуетъ отмѣтить слѣдующее: Емкость сосудовъ S опредѣлялась посредствомъ двухъ независимыхъ другъ отъ друга взвѣшиваній ртути. Чистая и высушенная въ эксsикаторѣ надъ плавленнымъ хлористымъ кальціемъ ртуть всасывалась въ дилатометръ, тоже высушенный и нагрѣтый градусовъ до 60—70, дѣйствіемъ водоструйнаго насоса при сильномъ разрѣженіи воздуха[4]) и защищалась при этомъ отъ паровъ воды изъ воздуха посредствомъ

1) Arthur von Oettingen; Über die Correction der Thermometer, insbesondere über Bessels Kalibrir-Methode. Dissertation, Dorpat 1865.

2) Снабженная дѣленіями часть наполнительной трубки FG не была калибрована.

3) По Regnault [см. Müller-Pouillets Lehrb. d. Physik, II, 2 (Wärme), p. 78; Braunschweig 1898] этотъ коэфф. колеблется въ крайнихъ предѣлахъ отъ $0.0_3 1535$ до $0.0_3 1625$. По подсчету неувѣренность въ емкости всей измѣрительной трубки была бы въ этихъ крайнихъ случаяхъ не больше 0.08 одного дѣленія ея; поэтому былъ взятъ средній коэфф. $0.0_3 157$.

4) Сильное разрѣженіе воздуха надъ ртутью получалось легко во время всасыванія ея благодаря очень медленному протеканію ртути черезъ капиллярную наполнительную трубку.

трубокъ съ хлористымъ кальціемъ; такимъ образомъ ртуть прилегала къ стеклу безъ пузырьковъ воздуха съ чистой зеркальной поверхностію. Послѣ охлажденія дилатометра до 0^0 ртуть устанавливалась въ обѣихъ трубкахъ на желаемую высоту и наполнительная трубка запаивалась, такъ что здѣсь надъ ртутью оставалось весьма небольшое количество воздуха, и высота ртути могла быть отчитана на дѣленіяхъ этой трубки; трубка T надъ сосудомъ K дилатометра плотно закрывалась каучуковой шляпкой и выжидалось уже описаннымъ образомъ прекращеніи термическаго послѣдѣйствія въ стеклѣ; на это требовалось около 3-хъ сутокъ. Наконецъ ртуть съ тѣми-же предосторожностями высасывалась изъ дилатометра и взвѣшивалась [1]). Отчеты ртути въ дилатометрѣ производились посредствомъ трубы катетометра до 0.1 дѣленія и вводилась поправка на калибръ. При этихъ наблюденіяхъ дилатометръ погружался въ чистый смѣшанный съ дестиллированной водой ледъ [2]) на столько, что ртуть въ измѣрительной трубкѣ выходила не больше одного дѣленія изъ льда; наполнительная трубка была такимъ-же образомъ окружена льдомъ. Верхняя трубка T дилатометровъ держалась при этихъ наблюденіяхъ открытой, такъ что давленія внутри и внѣ дилатометра были одинаковы. Рядомъ съ дилатометромъ висѣлъ во льду контрольный термометръ. Предъ отчетами оба инструмента постукивались.

Полученные для одного и того-же сосуда дилатометра вѣса ртути отличались другъ отъ друга на 0.2 и 0.8 мгр. при вѣсѣ всей ртути около 168 и 135 гр.; только при произведенномъ впослѣдствіи повторномъ опредѣленіи емкости сосуда дилатометра № 3*a*, послѣ того какъ этотъ дилатометръ уже послужилъ для цѣлаго ряда измѣреній, получился вѣсъ ртути на 1.3 мгр. меньшій прежняго; въ результатѣ былъ взятъ средній вѣсъ ртути.

При опредѣленіи емкостей остальныхъ частей дилатометровъ, изслѣдуемое пространство наполнялось 5 или 10 разъ, смотря по величинѣ его, и взвѣшивалась сумма помѣстившейся въ немъ ртути; для контроля производилось кромѣ того еще и взвѣшиваніе нѣсколькихъ отдѣльныхъ наполненій. Отчеты дѣлались посредствомъ лупы съ нитью и вводилась поправка на калибръ. Примѣнялась конечно и здѣсь та-же сухая и чистая ртуть и наблюдалось за отсутствіемъ пузырьковъ воздуха. Вмѣстимость сосудовъ K была опредѣлена только приблизительно посредствомъ единичнаго взвѣшиванія.

Изъ полученнаго описаннымъ образомъ вѣса ртути, наполнявшей главную часть AB (см. рис. IV) измѣрительной трубки, былъ подчисленъ вѣсъ ртути, соотвѣтствующій одному дѣленію при 0^0 (α_0), и въ этой единицѣ были выражены затѣмъ

---

1) Запаянный конецъ наполнительной трубки открывался какъ здѣсь, такъ и послѣ, спиливаніемъ кончика ея посредствомъ карборундоваго напильника; этимъ путемъ легко удавалось, отнимая минимумъ стекла, уничтожать каждый разъ не болѣе одного или двухъ дѣленій на концѣ наполнительной трубки.

2) О чистотѣ и температурѣ употреблявшагося льда см. стр. 48.

относительныя емкости всѣхъ остальныхъ частей дилатометра. Эти емкости употреблявшихся дилатометровъ были слѣдующія:

Дилатометръ № 2*a*. (см. рис. IV).

$\alpha_0 = 0.0_2 39467$ гр. ртути $= 0.0_4 2905$ части сосуда отъ D до G.

Сосудъ отъ D (10.0) до G (60.0) . . 34408.5 α_0 (около 10 куб. см.)
D (10.0) до C (30.0), 20 дѣленій . . 20.3 „
Расширеніе отъ C (30.0) до B (40.0) . . 151.8 „
Расширеніе β, отъ 400.0 до 410.0 [1]) . . 72.5 „ (длина 10 мм.)
Расширеніе α, отъ 430.0 до 440.0 [1]) . . 129.0 „ (длина 12 мм.)
F (0.0) до G (60.0), 60 дѣленій . . 16.2 „ (длина одного дѣленія 1.5 мм.)
K отъ 450 . . . . 74380 α_0
Разстояніе D отъ средины сосуда S = 55 мм.
„ B „ „ „ „ = 110 мм.

Дилатометръ № 3 (см. рис. IV).

$\alpha_0 = 0.0_2 43592$ гр. ртути $= 0.0_4 2585$ части сосуда отъ D до G.

Сосудъ отъ D (0.0) до G (60.0) . . 38676.0 α_0 (около 12 куб. см.)
D (0.0) до C (30.0), 30 дѣленій . . . 29.6 „
Расширеніе отъ C (30.0) до B (40.0) . . 161.0 „
F (0.0) до G (60.0), 60 дѣленій . . . 15.3 „ (длина одного дѣленія 1.5 мм.
K отъ 560 . . . . 40786 α_0
Разстояніе D отъ средины сосуда S = 45 мм.
„ B „ „ „ „ = 106 мм.

Дилатометръ № 3*a*.

отличался отъ дилат. № 3 только тѣмъ, что его
сосудъ отъ D (0.0) до G (30.0) = 38666.5 α_0 и
F (0.0) до G (30.0), 30 дѣленій = 7.6 „
(α_0 какъ у № 3 $= 0.0_2 43592$ гр. ртути и $= 0.0_4 2586$ части сосуда.)

Расширеніе дилатометровъ отъ давленія.

Какъ уже было упомянуто, дилатометры вводились въ термостатъ на обоихъ концахъ запаянными; это обстоятельство влекло за собой при повышеніи температуры увеличеніе давленія въ нихъ. Съ другой стороны, изъ термостата выкачивался болѣе или менѣе, смотря по желаемой температурѣ кипѣнія, воздухъ. Поэтому разность давленій внутри и внѣ дилатометра была зачастую значительна, превышая иногда, хотя и немного, одну атмосферу и нельзя было пре-

1) См. рис. V.

небречь ею. Для возможности введенія соотвѣтствующей поправки въ показанія дилатометровъ необходимо было опредѣлить для каждаго изъ нихъ величину расширенія подъ дѣйствіемъ давленія. Эти опредѣленія были произведены посредствомъ прибора, изображеннаго на рисункѣ VI.

A — цилиндрическій стекляный сосудъ, къ которому вверху припаяна трубка b, соединенная въ свою очередь лигатурами съ оловянной трубкой F; къ боковой трубкѣ внизу сосуда A прикрѣплена лигатурами-же длинная резиновая, толстостѣнная и обшитая матеріей трубка DE, другой конецъ которой скрѣпленъ такимъ-же образомъ со стекляной трубкой у дна сосуда B; въ B, DE и A находится ртуть. C — деревянный масштабъ съ дѣленіями на мм. Сосудъ B былъ подвѣшенъ на шнуркѣ, переброшенномъ черезъ роликъ, и могъ быть такимъ образомъ свободно опускаемъ и поднимаемъ.

Опыты производились съ дилатометрами, наполненными разъ водой а затѣмъ ртутью, при запаянной наполнительной трубкѣ; температура была всегда 0^0. Опустивъ сосудъ B и давши ртути при открытой трубкѣ F установиться на одинаковой высотѣ въ A и B, я соединялъ трубку F съ трубкой T надъ сосудомъ K дилатометра (см. рис. IV), стоявшаго во льду. Затѣмъ, отчитавъ предварительно измѣрительную и наполнительную трубки, я повышалъ давленіе на 1.5 до 2.5 атмосферъ, поднимая соотвѣтственно сосудъ B, и выждавъ постоянства установки дилатометра, отмѣчалъ эту установку въ его обѣихъ трубкахъ, высоту столба ртути и температуру у масштаба. Эти операціи повторялись конечно нѣсколько разъ. Предъ отчетами дилатометры постукивались. На основаніи этихъ опытовъ были подчислены, за вычетомъ сжатія жидкости, расширенія дилатометровъ отъ внутренняго давленія; для удобства и они были выражены въ α_0:

Для дилатометра № 2*a* давленіе въ 760 мм.
отвѣчало при опытѣ со ртутью $1.014\alpha_0$,
„ „ съ водой $0.954\alpha_0$; слѣдовательно
въ среднемъ 760 мм. давленія $= 0.98\alpha_0$.

Для дилатометровъ № 3 и 3*a* давленіе въ 760 мм.
отвѣчало при опытѣ со ртутью $1.279\alpha_0$,
„ „ съ водой $1.263\alpha_0$; слѣдовательно
въ среднемъ 760 мм. давленія $= 1.27\alpha_0$.

Эти значенія употреблялись при послѣдующихъ подчисленіяхъ для всѣхъ температуръ отъ 0 до 80^0 [1]).

1) По Amagat (Annales de chim. et phys. (VI) 22, p. 136) измѣненіе коэфф. сжатія стекла между 0 и 100^0 составляетъ 2.7 до $2.9^0/_0$ его величины при 0^0; измѣненія коэфф. растяженія неизвѣстны, но, нужно полагать, мало отличаются отъ первыхъ въ этихъ предѣлахъ температуры. Величиной этихъ измѣненій можно было пренебречь.

Термометръ и опредѣленіе температуры.

Для измѣреній температуры я пользовался нормальнымъ ртутнымъ термометромъ (№ 532) Füss'a въ Берлинѣ. Этотъ термометръ былъ сдѣланъ изъ Іенскаго стекла 16^{III} и сравненъ съ газовымъ термометромъ въ Physikalisch-technische Reichsanstalt въ Шарлоттенбургѣ. Дѣленія шкалы термометра, простиравшейся отъ -2 до $+102^0$, были нанесены на пластинкѣ молочнаго стекла, укрѣпленной въ наружной трубкѣ термометра въ стекляныхъ держалкахъ, къ которымъ шкала придавливалась посредствомъ стальной пружины, укрѣпленной между нижней держалкой и стекляной шкалой; такимъ образомъ шкала при повышеніи температуры, расширяясь и сдавливая пружину, не изгибалась и въ то-же время удерживалась неподвижно въ своемъ положеніи. Градусъ былъ раздѣленъ на десятыя доли, а посредствомъ зрительной трубы можно было отчитывать сотыя градуса. Длина градуса (см. ниже) $=$ 4.13 мм. Длина всего термометра $=$ 558 мм.

Послѣ того какъ этотъ термометръ испыталъ при опытахъ съ термостатомъ многочисленныя нагрѣванія и охлажденія, онъ былъ подвергнутъ точной вывѣркѣ [1]). Калиброваніе было произведено опять по методу Hällström'a [2]). Подчисленныя поправки на калибръ колебались только въ интервалѣ 20—35^0 между $+0.15^0$ и $+0.16^0$, повышаясь отъ 0 до 20^0 постепенно и лишь немного быстрѣе пропорціональности отъ поправки 0.00^0 до указанной высоты, и понижаясь отъ 35 до 100^0 опять мало быстрѣе пропорціональности до 0.00^0; только между 65 и 75^0 побѣгъ кривой поправокъ былъ нарушенъ поднятіемъ отъ $+0.05^0$ при 65^0 до $+0.07^0$ при 70^0 и послѣдующимъ паденіемъ до $+0.04^0$ при 75^0.

Опредѣленіе положенія нулевой точки было произведено слѣдующимъ образомъ: Термометръ, пролежавшій послѣ послѣдняго нагрѣванія до 80^0 въ теченіи 3 мѣсяцевъ при комнатной температурѣ, былъ опущенъ въ толченый и смѣшанный съ водой ледъ, при чемъ посредствомъ отвѣса наблюдалось за вертикальностію положенія его. Наблюденія въ теченіи четырехъ часовъ показали неизмѣнное положеніе нулевой точки у $+0.01^0$, и сдѣланное впослѣдствіи повтореніе

1) Литература, которой я при этомъ пользовался, слѣдующая:

Guillaume; Traité pratique de la thermométrie de précision. Paris 1889.

J. Pernet, W. Jäger und E. Gumlich; Zeitschr. f. Instrumentenkunde 15 (1895), p. 2, 41, 81, 117.

A. Winkelmann; Handbuch der Physik II, 2 (1896), p. 13 u. 131

L. Pfaundler; Müller-Pouilletts Lehrbuch der Physik und Meteorologie II, 2 (1898), p. 6.

Wiebe; Über die amtliche Prüfung von Thermometern; Zeitschr. f. analyt. Chemie 30 (1891), p. 1.

K. Scheel; Über die Benutzung der Quecksilberthermometer zu exacten Temperaturmessungen; Zeitschr. f. comprim. und flüssige Gase 1 (1897) p. 97 und Beiblatt zur Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1897, p. 91, 97, 105.

2) см. стр. 43 прим. 1).

опыта дало тотъ-же результатъ [1]). Отчеты, какъ всегда, производились посредствомъ трубы катетометра, и термометръ предъ этимъ постукивался. Примѣнялся какъ здѣсь, такъ и при всѣхъ наблюденiяхъ при 0°, чистый рѣчной толченный (величиной прибл. въ орѣхъ) ледъ, хорошо промытый въ истолченомъ видѣ дестиллированной водой [2]). Приборъ для помѣщенiя льда былъ составленъ по рисунку и указанiямъ Pernet, Jäger и Gumlich [3]) и состоялъ изъ двухъ вставленныхъ одинъ въ другой стекляныхъ сосудовъ со стокомъ воды въ днѣ ихъ.

Для опредѣленiя приниженiя ртути въ термометрѣ отъ уменьшенiя наружнаго давленiя [4]), термометръ былъ помѣщенъ въ стеклянную запаянную на одномъ концѣ трубку; на днѣ трубки находилось столько ртути, что сосудъ термометра былъ какъ разъ прикрытъ ею; поверхъ ртути былъ налитъ глицеринъ, такъ что термометръ могъ быть вполнѣ погруженъ въ эту жидкость; въ этомъ положенiи онъ удерживался пружинной спиралью, упиравшейся въ каучуковую пробку, которая плотно закрывала другой конецъ трубки. Пространство въ этой трубкѣ надъ слоемъ глицерина сообщалось посредствомъ припаянной боковой трубки съ закрытымъ ртутнымъ манометромъ и насосомъ. Трубка съ заключеннымъ въ ней термометромъ помѣщалась въ вертикальномъ положенiи въ жидкость съ постоянной температурой, производился отчетъ термометра и барометра, воздухъ изъ трубки выкачивался и, по наступленiи равновѣсiя температуры, отчитывались термометръ и манометръ; впускался опять воздухъ и отчеты термометра и барометра повторялись и т. д. Наблюденiя были произведены при 0°, 18° и 63°; вводились всѣ необходимыя поправки отчетовъ барометра и манометра, а также поправки на калибръ испытуемаго термометра. Такимъ образомъ было получено слѣдующее: При пониженiи давленiя на термометръ, соотвѣтствующемъ 100 мм. ртути, показанiя термометра принижались

при	0°	на	0.0115°	въ	среднемъ	изъ	ряда	10-ти	наблюденiи
около	18°	„	0.0117°	„	„	„	„	15-ти	„
„	16°	„	0.0121°	„	„	„	„	5-ти	„

Для дальнѣйшихъ исчисленiй было взято среднее этихъ трехъ данныхъ, округленное тремя знаками: 100 мм. = 0.012°.

Опредѣленiе давленiя столба ртути въ термометрѣ на стѣнки сосуда, или такъ наз. внутренняго давленiя въ термометрѣ, было произведено посредствомъ

1) Physikalisch-technische Reichsanstalt нашла при провѣркѣ этого термометра 6-ью годами раньше нулевую точку его безъ замѣтной погрѣшности („ohne merklichen Fehler").

2) По изслѣдованiямъ Pernet, Jäger и Gumlich'a (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 15 (1895), p. 119) очищенный такимъ образомъ рѣчной ледъ имѣетъ точку плавленiя, лежащую не болѣе 0.002 долей градуса ниже точки плавленiя льда, полученнаго изъ дестиллированной, свободной отъ воздуха воды.

3) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 15 (1895), p. 119. — Впослѣдствiи этотъ приборъ разбился и былъ замѣненъ другимъ, отличавшимся отъ этого только тѣмъ, что избытокъ воды удалялся посредствомъ сифоновъ.

4) См. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 15 (1895), p. 83.

прибора изображеннаго на рис. VII. Термометръ N, нагрѣтый парами воды изъ баллона B до 100⁰, отчитывался посредствомъ зрительныхъ трубъ F_1 и F_2 попеременно въ вертикальномъ и горизонтальномъ положеніи. T — отвѣсъ, L — уровень, k и k_1 — каучуковыя пробки, R — трубка для выхода пара изъ цилиндра A. Семь паръ наблюденій дали постоянную разность показаній термометра при вертикальномъ и горизантальномъ положеніи его, равную 0.06^0 (поправка на калибръ $= 0.00^0$). Разстояніе нулевой черты отъ средины сосуда термометра $= 53$ мм.; длина шкалы отъ 0.00 до $100.00^0 = 413.1$ мм., слѣдовательно длина градуса $= 4.131$ мм. Такъ какъ термометръ при опытахъ въ вертикальномъ положеніи показывалъ 99.36^0, то изъ длины столба ртути между 0 и 100^0 нужно вычесть $0.64 \times 4.13 = 2.6$ мм.: $413.1 - 2.6 = 410.5$ мм.; слѣдовательно высота столба ртути надъ срединой сосуда термометра $= 53 + 410.5 = 463.5$ мм. при средней температурѣ ртути въ 80^0 ($^3/_4$ ртутнаго столба имѣли температуру 99.4^0, а $^1/_4$, выходившая изъ цилиндра A, 20^0); отсюда длина этого столба ртути при 0^0 равна круглымъ числомъ 457 мм. Изъ этихъ данныхъ вытекаетъ, что давленіе столба ртути въ термометрѣ длиною въ 100 мм. принижаетъ показанія термометра на 0.0131^0. Для введенія относящихся сюда поправокъ была составлена, какъ и для другихъ поправокъ, соотвѣтствующая таблица.

Наблюденія надъ максимальнымъ приниженіемъ нулевой точки термометра непосредственно послѣ нагрѣванія (въ теченіи 1—2 часовъ) до 100^0 дали это приниженіе равнымъ -0.06^0, а послѣ поправки на наружное и внутреннее давленіе въ термометрѣ равнымъ -0.05^0. На основаніи того, что максимальное приниженіе нулевой точки отъ нагрѣванія термометра можно съ достаточной точностію положить пропорціональнымъ квадрату температуры [1]), была подчислена слѣдующая таблица этихъ приниженій:

Приниженіе нулевой точки послѣ нагрѣванія до

100^0	=	0.05^0 (наблюденіе)
90	=	0.040
80	=	0.032
70	=	0.024
60	=	0.018
50	=	0.012
40	=	0.008
30	=	0.004
20	=	0.002

Для контроля было произведено опредѣленіе нулевой точки непосредственно послѣ 7-ми часового нагрѣванія термометра до $60—62^0$ и получено -0.03^0, что послѣ введенія поправокъ на наружное и внутреннее давленіе даетъ -0.02^0. Согласіе, какъ видно, вполнѣ удовлетворительное.

1) A. Winkelmann, Handbuch der Physik, Bd. II, 2 (1896), p. 29—31.

Далѣе для введенія поправки на дѣйствительную длину градуса изслѣдуемаго термометра (Gradwertcorrection) было сдѣлано пять наблюденій надъ показаніями термометра при температурѣ кипѣнія воды въ связи съ наблюденіями барометра, служившими для подчисленія истинной температуры кипѣнія. Для этихъ опредѣленій служилъ кипятильникъ обыкновеннаго устройства[1]), который однако вверху былъ закрытъ стеклянымъ колоколомъ, такъ что наблюдаемый термометръ былъ вполнѣ окруженъ парами, и сомнительной поправки на выступающій столбикъ ртути не требовалось. По отчетамъ барометра, отнесеннымъ къ 0^0, высотѣ поверхности моря и 45^0 широты[2]), были получены на основаніи таблицъ Wiebe[3]) температуры кипѣнія воды. Наблюденныя на термометрѣ температуры кипѣнія были снабжены поправками на калибръ и наружное и внутреннее давленіе; то-же было сдѣлано съ относящимися къ этимъ максимально приниженнымъ температурамъ кипѣнія максимально приниженными нулевыми точками термометра и наконецъ подчисленъ поправочный множитель R по формулѣ[4])

$$R = \frac{T}{S_{100} - e_{100}}$$

гдѣ T обозначаетъ истинную температуру кипѣнія (по показаніямъ барометра и таблицамъ Wiebe), S_{100} отчитанную на термометрѣ и исправленную, максимально приниженную температуру кипѣнія и e_{100} отчитанную и исправленную, максим. приниженную нулевую точку термометра. Для R были получены значенія: 1) 0.9989, 2) 0.9988, 3) 0.9989, 4) 0.9988 и 5) 0.9988; среднее R = 0.9988.

Таблица для введенія этой поправки (Gradwertcorrection) при отчетахъ различныхъ температуръ была подчислена по формулѣ[5]) $t = (L_{red.} - e_L) R$, гдѣ $L_{red.}$ обозначаетъ снабженный поправками на калибръ, наружное и внутреннее давленія отчетъ термометра, а e_L есть принадлежащая къ этому отчету максимально приниженная нулевая точка термометра, также исправленная.

На основаніи произведенныхъ наблюденій и аттестата Physikalisch-technische-Reichsanstalt была составлена наконецъ для отнесенія показаній моего термометра № 532 къ газовому термометру слѣдующая таблица № V.

Поправки на газовой термометръ для промежуточныхъ между данными въ таблицѣ № V температуръ интерполировались по даннымъ послѣдняго столбца графически; это было въ виду того, что я нуждался только въ температурахъ отъ 25 или 30^0 до 80^0, и поправки здѣсь мало измѣняются, вполнѣ достаточно.

---

1) Таковой изображенъ напр. въ Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik II, 2 (1898), p. 12, Fig. 4.

2) Формулу и данныя см. Müller-Pouillets Lehrbuch d. Physik II., 2 (1898), p. 30 и Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 2 Aufl. 1894, p. 7.

3) ib. II, 2 (1898), p. 211.

4) Müller-Ponillets Lehrbuch der Physik II, 2 (1898), p. 30.

5) ib, p. 31.

Исправленныя описаннымъ образомъ показанія термометра № 532 даны во всѣхъ слѣдующихъ таблицахъ настоящей работы и представляютъ съ погрѣшностію ± 0.01⁰ показанія газоваго термометра.

Табл. № V.

Отчеты термометра 532 въ Ph.-techn. Reichsanstalt	Поправки на			Исправленный отчетъ L_{red}	Введеніе поправки на приниженіе нулевой точки : $L_{red} - e_L$	Поправка на значеніе градуса: $(L_{red}-e_L)R$ (Gradwert-correction)	t'_{532}, т. е. температура по шкалѣ термометра № 532	T_g, т. е. соотвѣтствующая темп. по газовому термом.	$T_g - t'_{532}$, или поправка на газовый термометръ
	калибръ	наружное давленіе [1]	внутреннее давленіе						
+19.96⁰	+0.15	—	+0.02	20.13⁰	20.132⁰	—0.02	20.11⁰	20.00	—0.11⁰
39.98	+0.14	—	+0.03	40.15	40.158	—0.05	40.11	40.00	—0.11
61.04	+0.07	—	+0.04	61.15	61.168	—0.07	61.10	61.00	—0.10
80.05	+0.03	—	+0.05	80.13	80.162	—0.10	80.06	80.00	—0.06
99.00	0.00	—	+0.06	99.06	99.110	—0.12	98.99	99.00	+0.01

Опредѣленія теплового расширенія дилатометровъ.

Тепловое расширеніе каждаго дилатометра было опредѣлено посредствомъ ряда наблюденій надъ расширеніемъ ртути въ нихъ [2]). Опредѣленія объемовъ ртути производились черезъ каждыя 10⁰ въ интервалѣ отъ 30 до 80⁰ [3]).

Послѣ наполненія и установки при 0⁰, у дилатометра, все еще погруженнаго въ ледъ, запаивалась и верхняя трубка T близко надъ сосудомъ K (см. рис. IV); при этомъ отмѣчались высота ртути въ обѣихъ трубкахъ дилатометра, высота барометра и температура воздуха надъ ртутью въ дилатометрѣ; такимъ образомъ были извѣстны объемъ, температура и давленіе оставшагося въ дилатометрѣ воздуха. Наконецъ дилатометръ помѣщался рядомъ съ нормалнымъ термометромъ № 532 въ отвѣсномъ положеніи въ термостатѣ и изъ послѣдняго выкачивался воздухъ. Въ этомъ состояніи термостатъ оставался въ теченіи часовъ 10-ти; это время было необходимо, какъ показали опыты, для достиженія равновѣсія воздуха въ термостатѣ, т. е. для окончанія выдѣленія воздуха изъ спирта въ сосудѣ K термостата и нижней части трубы AB его (см. рис. I) и отдѣленія уплотнен-

---

1) Этой поправки ввести нельзя было за неимѣніемъ данныхъ; во всякомъ случаѣ она незначительна. Полагая, что термометръ былъ вполнѣ погруженъ въ воду, мы имѣли бы приростъ наружнаго давленія, равнаго прибл. 30 мм. ртути, и поправка составила бы 0.004⁰.

2) На зависимость теплового расширенія стекла отъ состава, формы и обработки его было уже указано въ статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды“ (Труды Общ. Естество-испыт. при Юрьевскомъ Универс. XI (1902), стр. 16.

3) Только для дилатометра № 2*a* были при этомъ произведены наблюденія черезъ каждые пять градусовъ.

наго на поверхности стекла воздуха. При слѣдующихъ затѣмъ наблюденiяхъ въ термостатѣ, начинавшихся съ приблизительно 30^0, равновѣсiе температуры бывало достигнуто, какъ показалъ рядъ предварительныхъ опытовъ, если въ теченiи 15 или 20 минутъ установка дилатометра и температура оставались неизмѣнными. Такъ какъ установка термостата на желаемую температуру длилась тоже не менѣе 15 минутъ, то полученiе данныхъ для каждой температуры требовало времени не менѣе получаса. Наблюденiя термометра и дилатометра производились каждые пять минутъ и наконецъ отмѣчались отчеты термометра, обѣихъ трубокъ дилатометра, манометра термостата и температуры у манометра.

При подчисленiи этихъ наблюденiй показанiя нормальнаго термометра относились къ воздушному термометру, а въ отчеты измѣрительной трубки дилатометровъ вводились поправки на калибръ, на перемѣщенiе жидкости въ наполнительной трубкѣ, на измѣненiе емкости дилатометра и сжатiе жидкости отъ давленiя въ немъ, какъ это будетъ показано ниже на примѣрѣ у растворовъ. Выраженные въ единицахъ α_0 видимые объемы ртути были затѣмъ перечислены на 1 при 0^0.

Дѣйствительные объемы ртути для соотвѣтствующихъ температуръ были взяты изъ таблицы Broch'а, подчисленной по измѣренiямъ Regnault[1]), и по формулѣ

$$v_t = w_t\,(1+gt),\ \text{откуда}\ g = \frac{v_t - w_t}{w_t\,t},$$

гдѣ v_t обозначаетъ дѣйствительный, а w_t видимый объемъ жидкости при температурѣ t, были подчислены g, коэффицiенты теплового расширенiя стекла дилатометровъ:

Дилат. № 2*a*.	g	Дилат. № 3.	g	Дилат. № 3*a*.	g
Отъ 0^0 до 29.82^0	0.0_42797	Отъ 0^0 до 30.13^0	0.0_42778	Отъ 0^0 до 30.40^0	0.0_42813
„ 0 „ 35.12	2826	„ 0 „ 40.11	2802	„ 0 „ 40.35	2855
„ 0 „ 40.33	2826	„ 0 „ 50.05	2808	„ 0 „ 50.12	2873
„ 0 „ 45.11	2836	„ 0 „ 60.15	2843	„ 0 „ 60.13	2895
„ 0 „ 50.12	2855	„ 0 „ 70.00	2862	„ 0 „ 70.09	2919
„ 0 „ 55.29	2859	„ 0 „ 79.95	2861	„ 0 „ 80.07	2932
„ 0 „ 60.03	2865				
„ 0 „ 65.08	2864				
„ 0 „ 70.11	2866				
„ 0 „ 74.97	2871				
„ 0 „ 78.99	2873				

Построенная на основанiи этихъ данныхъ плавная кривая служила въ дальнѣйшемъ для отчетовъ коэффицiентовъ g, соотвѣтствовавшихъ различнымъ промежуточнымъ между наблюденными температурамъ. При послѣдующихъ подчисленiяхъ эти коэффицiенты округлялись всегда 7-ю десятичными знаками.

1) Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein (2 Aufl. Berlin 1894), p. 41.

Растворы.

Изслѣдованію подверглись водные растворы KCl, K_2SO_4, $MgSO_4$, CH_3COONa, LiCl, тростниковаго сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ и мочевины $CO(NH_2)_2$.

Хлористый калій, содержавшій небольшія количества NaCl и слѣды $CaCl_2$, былъ перекристаллизованъ изъ воды, при чемъ сильнымъ помѣшиваніемъ при кристаллизаціи вызывалось образованіе мельчайшихъ кристалловъ. Промытая водой и до суха отсосанная соль была нейтральна и не показывала реакцій на Ca и H_2SO_4; реакціи на Na въ пламени бунзенской горѣлки не было видно, реакція на Na въ спектроскопѣ не была замѣтно интенсивнѣе этой реакціи, даваемой каждой бунзенской горѣлкой въ лабораторіи.

Сѣрнокислый калій былъ такимъ-же образомъ кристаллизаціей очищенъ отъ слѣдовъ Ca, HCl и Mg, послѣ чего нейтральная соль реакцій на названныя тѣла не давала.

Сѣрнокислый магній, не дававшій реакцій на HCl или HBr и H_3PO_4, былъ освобожденъ перекристаллизаціей отъ слѣдовъ Ca.

Уксуснокислый натръ былъ полученъ чистымъ послѣ двойной кристиллизаціи.

Хлористый литій былъ приготовленъ изъ его углекислой соли; послѣдняя кипятилась для удаленія солей K и Na въ платиновой чашкѣ нѣсколько разъ съ новыми порціями воды, была затѣмъ на сухо отсосана и растворена въ количествѣ чистой соляной кислоты, недостаточномъ для полнаго растворенія. Послѣ фильтрованія, выпариванія, кристаллизаціи и отсасыванія полученныхъ мелкихъ кристалловъ соль хлористаго литія не показывала реакцій на Mg и Fe (и послѣ трехсуточнаго стоянія съ сѣрнистымъ аммоніемъ въ закрытомъ сосудѣ); въ спектроскопѣ реакціи на K не было, а видна была обыкновенная реакція на Na.

Продажный сахаръ былъ растворенъ въ горячей водѣ до полученія густого сиропа; выкристаллизовавшійся при охлажденіи изъ процѣженнаго желтаго раствора мелкокристаллическій сахаръ былъ хорошо отсосанъ и перекристаллизованъ изъ 70 %-наго спирта; полученный при этомъ спиртный растворъ былъ безцвѣтенъ. Мелкіе кристаллы были промыты 95 %-нымъ спиртомъ, отсосаны и въ вакуумъ-эксsиккаторѣ надъ плавленнымъ хлористымъ кальціемъ высушены. 2 гр. этого сахара при сжиганіи не дали никакого остатка.

Мочевина была перекристаллизована изъ спирта, сушилась при 90^0 часа 4 и была окончательно высушена въ вакуумъ-эксsиккаторѣ надъ плавленнымъ хлористымъ кальціемъ. 1.2 гр. при улетучиваніи никакого остатка не дали. Реакція на сѣрную кислоту была отрицательной.

Очищенные описаннымъ образомъ тѣла растворялись въ перегнанной лабораторной водѣ, содержавшей на 150 гр. отъ 0.3 до 0.4 мгр. сухого остатка и показывавшей присутствіе слѣдовъ HCl, Ca и H_2SO_4. Растворы сахара [1]) и мо-

1) По Loomis (Wiedemanns Ann. 51 (1894), p. 514) водные растворы тростниковаго сахара показываютъ, сохраняясь даже при $+4^0$ въ теченіи менѣе недѣли, ясные признаки разложенія.

чевины приготовлялись во избѣжаніе разложеній непосредственно предъ наполненіемъ дилатометра.

Наполненіе дилатометровъ испытуемымъ растворомъ производилось посредствомъ баллона B (рис. VIII) вмѣстимостію около $^1/_2$ литра, устройство котораго понятно изъ рисунка; прибавлю только, что f полая стеклянная, хорошо пришлифованная пробка, черезъ которую проходила впаянная въ нее трубка adb, и что a капиллярная толстостѣнная трубка, діаметръ которой былъ равенъ діаметру наполнительныхъ трубокъ дилатометровъ; конецъ e ея былъ гладко обрѣзанъ и ошлифованъ. Предъ употребленіемъ баллонъ былъ подвергнутъ продолжительному дѣйствію водяныхъ паровъ и горячей воды.

Растворъ, разбавленный нѣсколько болѣе желаемой концентраціи, помѣщался въ количествѣ 150—200 куб. см. въ баллонъ B, насаживалась пробка f съ трубкой bda, конецъ которой при e закрывался каучуковой шляпкой, и черезъ трубку A выкачивался воздухъ, при чемъ баллонъ погружался въ теплую воду градусовъ 30-ти. По удаленіи изъ кипящей жидкости всего воздуха, о чемъ легко было судить по звонкимъ ударамъ жидкости о стѣнки сосуда, кранъ трубки A закрывался и баллонъ B охлаждался во льдѣ до 0^0. За это время подготовлялся соотвѣтствующій дилатометръ, который также подогрѣвался, выкачивался и послѣ нѣкотораго стоянія (около часу) охлаждался во льдѣ. По охлажденіи въ баллонъ B впускался воздухъ, трубка a соединялась съ концемъ наполнительной трубки дилатометра посредствомъ каучуковой трубки такъ, что концы обѣихъ стекляныхъ капиллярныхъ трубокъ соприкасались, и дѣйствіемъ насоса у трубки T дилатометра всасывался при 0^0 растворъ изъ баллона въ дилатометръ, что длилось 5—10 минутъ [1]). Послѣ установки мениска жидкости въ предѣлѣ дѣленій DC дилатометра каучуковая трубка у T дилатометра закрывалась зажимомъ, баллонъ B и наполнительная трубка разобщались, осторожнымъ движеніемъ каучуковой трубки у T дилатометра жидкость въ наполнительной трубкѣ опускалась дѣленій на 5 ниже конца ея и этотъ конецъ запаивался. Наконецъ въ U-трубку L дилатометра вводилась капля ртути, трубка T его плотно закрывалась каучуковой шляпкой и дилатометръ погруженной въ ледъ сохранялся на ледникѣ.

Тотчасъ-же послѣ наполненія дилатометра, отъ жидкости въ баллонѣ B (рис. VIII) отнималось пипеткой около 100 куб. см.; растворъ выливался въ колбочку для взвѣшиванія, устроенную на подобіе промывалки, и выводящія изъ колбочки трубки плотно закрывались каучуковыми шляпками. По принятіи комнатной температуры содержимымъ колбочки, послѣдняя взвѣшивалась (до 1 мгр.), затѣмъ выдавливаніемъ жидкости въ платиновую чашку или въ стаканъ посред-

1) Только самый концентрированный растворъ сахара (№ 35) вслѣдствіе значительной вязкости при 0^0 потребовалъ 24 минутъ. Замѣчу еще, что насосъ не все это время дѣйствовалъ, а что, послѣ быстраго разрѣженія воздуха въ дилатометрѣ, насосъ и дилатометръ разобщались.

ствомъ резиноваго баллона и повторнымъ взвѣшиваніемъ колбочки брались одна или двѣ порціи для анализа.

Выждавъ прекращеніе теплового послѣдѣйствія въ стеклѣ сохранявшагося все время во льдѣ дилатометра повторными наблюденіями при 0^0 (при открытой трубкѣ T) я запаивалъ и трубку T его, какъ это уже было описано выше, и продолжалъ наблюденія въ термостатѣ въ пятиградусныхъ интервалахъ температуры. При всѣхъ этихъ отчетахъ горизонтальная нить трубы катетометра помѣщалась на разстояніи $^1/_3$ всей глубины мениска отъ дна его.

Такъ какъ длина измѣрительной трубки дилатометровъ была недостаточна для опредѣленія расширенія растворовъ во всемъ интервалѣ температуры отъ 0 до 80^0, то являлась необходимость удалить разъ для каждой серіи наблюденій часть жидкости изъ дилатометра. Для этой цѣли осторожно открывался запаянный конецъ трубки надъ сосудомъ K дилатометра и припаивалась тотчасъ-же новая трубка T; затѣмъ при горизонтальномъ положеніи дилатометра открывалась и наполнительная трубка (карборундовымъ напильникомъ), сосудъ дилатометра нагрѣвался въ водѣ до температуры немного ниже той, которая была достигнута въ термостатѣ, причемъ выпускалось изъ наполнительной трубки столько жидкости, что менискъ ея устанавливался немного выше начала дѣленіи у B въ измѣрительной трубкѣ (рис. IV), дилатометръ снова запаивался и наблюденія въ термостатѣ продолжались до 80^0, начинаясь или съ точно той-же температуры, на которой были предъ тѣмъ прерваны, или же съ температуры ниже этой немногими сотыми градуса. Теперь измѣрительная трубка была однако уже смочена, поэтому для этихъ наблюденій вводилась впослѣдствіи поправка на смоченную измѣрительную трубку. Смачиваніе капилляра измѣрительной трубки длиною въ 100 дѣленій требовало поправки, равной для всѣхъ трехъ дилатометровъ + 0.3 величины α_0 каждаго дилатометра [1]).

Что наконецъ касается опредѣленій количества раствореннаго вещества въ отвѣшенныхъ порціяхъ растворовъ, то растворы хлористаго калія, сѣрнокислаго калія и сѣрнокислаго магнія выпаривались непосредственно, а растворы уксусно-натріевой соли и хлористаго литія переводились при этомъ въ сѣрнокислыя соли; высушенные въ пластиновыхъ чашкѣ или тиглѣ ($MgSO_4$ и $LiSO_4$) остатки съ извѣстными предосторожностями прокаливались и взвѣшивались. Для провѣрки опредѣленія производились по большей части по два раза.

Опредѣленія сахара производились вѣсовымъ путемъ по Soxhlet-Allihn [2]), взвѣшиваніемъ металлической мѣди въ фильтровальной трубкѣ со стеклянной ватой

1) О способѣ установки этой поправки см. въ работѣ „О тепловомъ расширеніи воды" (Труды Общ. Естествоиспыт. при Юрьевскомъ Университетѣ XI (1902), стр. 18—19). Поправка была опредѣлена только съ водой.

2) См. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlehydrate, Bd. I, pag. 77, 92, 143. Breslau. E. Trewendt 1888.

и азбестомъ [1]). Опредѣленное отвѣшенное количество испытуемаго раствора разбавлялось, сахаръ инвертировался посредствомъ соляной кислоты при 100° и, послѣ нейтрализованія растворомъ Na_2CO_3, точное разбавленіе доводилось до полученія близко 1%-наго раствора. Рядомъ для опредѣленія отношенія между осѣвшей мѣдью и сахаромъ былъ произведенъ рядъ опредѣленій съ 1%-ными растворами точно опредѣленнаго содержанія сахара. Только для самаго разбавленнаго раствора сахара (№ 31), содержавшаго около 0.3% сахара, отношеніе между мѣдью и сахаромъ было установлено посредствомъ опытовъ съ опредѣленными растворами сахара того-же содержанія. Опредѣленія испытуемаго раствора повторялись отъ 3 до 5 разъ смотря по согласію результатовъ. Пипетка и измѣрительный баллонъ были разумѣется вывѣрены. Относительно концентраціи фелинговой жидкости, разбавленія по смѣшиваніи растворовъ, продолжительности кипяченія при осажденіи, промыванія и т. п. я слѣдовалъ вполнѣ указаніямъ Allihn'а [2]). Погрѣшности въ этихъ опредѣленіяхъ колеблются около 1%.

Для опредѣленія растворенной мочевины, къ отвѣшенной порціи раствора въ платиновой чашкѣ прибавлялась чистая разбавленная азотная кислота въ количествѣ немного большемъ (1—2%) эквивалентнаго; растворъ выпаривался, остатокъ сушился до постояннаго вѣса сначала при 60—70°, а затѣмъ въ вакуумъ-экссиккаторѣ при комнатной температурѣ и опредѣлялся вѣсъ $CO(NH_2)_2 HNO_3$ [3]). Предварительные опыты показали, что такимъ образомъ можно было опредѣлить количество мочевины съ погрѣшностью въ + 0.2 до максимумъ + 0.5%. Опредѣленія производились всегда по два раза. Для удачности способа важно было избѣгать значительнаго избытка азотной кислоты и не повышать температуру при сушеніи выше 70°, иначе наступало послѣ нѣкотораго времени при сушеніи разложеніе остатка съ выдѣленіемъ газа. Такія разложенія произошли, не смотря на предосторожности, въ концѣ высушиванія въ небольшой степени у раствора № 39, такъ что разность между обоими опредѣленіями составляла 3%, и въ сильной степени у обѣихъ порцій раствора № 40, концентрація котораго поэтому извѣстна только приблизительно, по приготовленію раствора.

---

1) Этотъ методъ страдаетъ здѣсь отъ того, что щелочный растворъ фелинговой жидкости сильно дѣйствуетъ на стеклянную вату, растворяя ее, такъ что требуется продолжительное дѣйствіе растворами NaOH и долгое промываніе фильтровальной трубки, прежде чѣмъ вѣсъ этой трубки послѣ каждаго фильтрованія опредѣленнаго количества горячей фелинговой жидкости станетъ на столько постояннымъ, что возможно трубку употреблять для опредѣленій вѣса осажденной и возстановленной водородомъ мѣди.

2) Tollens, l. c. pag. 77.

3) Объ измѣненіяхъ этого тѣла при нагрѣваніи см. Pelouze [Liebigs Ann. 44 (1842), p. 106], Fehling [ib. 55 (1845), p. 250] и Wiedemann [Journal f. prakt. Chemie 43 (1848), p. 274]; наблюденныя авторами разложенія при 100° и выше наступаютъ уже при 80° при достаточной продолжительности дѣйствія этой температуры.

Подчисленіе наблюденій.

Вмѣсто описанія способа подчисленій привожу примѣръ подчисленія наблюденій надъ растворомъ K_2SO_4 № 10, произведенныхъ въ дилатометрѣ № 3 а.

Таблица № VI даетъ введеніе поправокъ въ отчеты температуры и отнесенія показаній термометра № 532 къ газовому термометру. Подъ „наружнымъ давленіемъ“ (см. столбецъ третій) слѣдуетъ понимать давленіе въ термостатѣ, величина котораго въ мм. ртути и въ порядкѣ приведенныхъ температуръ была: 86, 114, 145, 181, 223, 279, 351, 418, 416, 528, 665 и 806. Температура 0.00° опредѣлена чистымъ льдомъ. Остальное понятно изъ изложеннаго о вывѣркѣ термометра.

Табл. № VI.

Отчеты термометра № 532	Поправки на			Исправленный отчетъ	Поправка на приниженіе нулевой точки	Поправка на значеніе градуса (Gradwert)	Температура по шкалѣ термометра 532	Поправка на газовый термометръ	Температура по газовому термометру
	калибръ	наружное давленіе	внутреннее давленіе						
31.91°	+0.15	+0.08	+0.02	32.16	0.00	—0.04	32.12	—0.11	32.01°
37.00	+0.15	+0.08	+0.03	37.26	+0.01	—0.04	37.23	—0.11	37.12
41.67	+0.14	+0.07	+0.03	41.91	+0.01	—0.05	41.87	—0.11	41.76
46.01	+0.13	+0.07	+0.03	46.24	+0.01	—0.06	46.19	—0.11	46.08
50.29	+0.11	+0.06	+0.03	50.49	+0.01	—0.06	50.44	—0.10	50.34
55.03	+0.09	+0.06	+0.04	55.22	+0.01	—0.07	55.16	—0.10	55.06
60.03	+0.08	+0.05	+0.04	60.20	+0.02	—0.07	60.15	—0.10	60.05
64.00	+0.06	+0.04	+0.04	64.14	+0.02	—0.08	64.08	—0.09	63.99
63.93	+0.06	+0.04	+0.04	64.07	+0.02	—0.08	64.01	—0.09	63.92
69.46	+0.07	+0.03	+0.04	69.60	+0.02	—0.08	69.54	—0.08	69.46
75.08	+0.04	+0.01	+0.05	75.18	+0.03	—0.09	75.12	—0.07	75.05
80.04	+0.03	—0.01	+0.05	80.11	+0.03	—0.10	80.04	—0.06	79.98

Въ таблицѣ № VII показано введеніе поправокъ въ отчеты дилатометра № 3*a*.

Послѣ наблюденія при температурѣ 63.99° часть жидкости была, какъ выше уже описано, удалена, такъ что при продолженіи наблюденій жидкость въ дилатометрѣ при 63.92° стояла у 64.2 шкалы. Поправка въ четвертомъ столбцѣ на разность внутренняго и внѣшняго давленія состоитъ изъ поправокъ вслѣдствіе расширенія дилатометра и сжатія жидкости въ немъ. Полное давленіе въ запаянномъ дилатометрѣ слагается изъ слѣдующихъ частей: Къ отмѣченному давленію атмосферы при запаиваніи дилатометра присоединяется 1) приростъ давленія отъ сжатія объема воздуха въ дилатометрѣ расширяющейся жидкостію, 2) приростъ давленія отъ теплового расширенія воздуха въ немъ, 3) приростъ упругости паровъ жидкости при соотвѣтствующей температурѣ и 4) давленіе поднятаго столба жидкости. Для подчисленія первыхъ двухъ приростовъ давленія данныя имѣлись въ отчетахъ при за-

паиваніи дилатометровъ; упругости паровъ испытуемыхъ растворовъ солей были заимствованы у Tammann'a[1]), а растворовъ сахара и мочевины у Walker'a[2]); давленіе-же столба жидкости въ дилатометрѣ легко вытекало изъ знанія разстояній различныхъ точекъ его отъ средины сосуда. Первая поправка была такимъ образомъ извѣстна изъ суммы давленія въ дилатометрѣ, давленія въ термостатѣ и коэффиціента расширенія даннаго дилатометра отъ давленія (см. стр. 46). Для установки поправки вслѣдствіе сжатія раствора подъ вліяніемъ прироста давленія въ дилатометрѣ противъ давленія въ немъ при запаиваніи, я руководствовался, такъ какъ въ литературѣ данныхъ нѣтъ[3]), слѣдующимъ: Уменьшеніе сжимаемости (τ) воднаго раствора въ сравненіи съ сжимаемостію чистой воды можетъ быть по Г. Г. Тамману[4]) выражено въ зависимости отъ прироста внутренняго давленія въ

Табл. № VII.

Температура по газовому термом.	Отчеты дилатометра № 3а	Поправки на: калибръ	разность внутрен. и внѣшняго давленія	перемѣщеніе жидк. въ наполнит. трубкѣ	смоченную измѣрит. трубку	Исправленный отчетъ дилат. № 3а
0.00°	26.4	0.0	0.0	0.0	Не была смочена	26.4
32.01	41.3	0.0	+ 1.4	0.0		42.7
37.12	104.7	— 0.5	+ 1.5	0.0		105.7
41.76	168.8	— 0.5	+ 1.6	0.0		169.9
46.08	234.2	— 0.8	+ 1.6	0.0		235.0
50.34	303.3	— 0.6	+ 1.7	— 0.1		304.3
55.06	385.6	— 0.3	+ 1.8	— 0.1		387.0
60.05	479.0	— 0.3	+ 1.8	— 0.1		480.4
63.99	556.7	0.0	+ 1.9	— 0.1		558.5
63.92	64.2	— 0.2	+ 1.1	— 1.0	0.0	64.1
69.46	179.5	— 0.7	+ 1.2	— 1.1	— 0.3	178.6
75.05	302.9	— 0.6	+ 1.3	— 1.2	— 0.7	301.7
79.98	417.4	— 0.3	+ 1.4	— 1.3	— 1.1	416.1

Отчетъ наполнительной трубки при 0° = 45.2 шкалы; всѣ другія установки жидкости въ ней сведены къ 45.2.

растворѣ (ΔK)[5]) въ видѣ $\tau = \lambda . \Delta K$, гдѣ λ есть уменьшеніе сжимаемости воды при повышеніи давленія на 1 атм. и равно 0.07×10^{-7}. Такъ какъ коэффиціенты сжатія воды при различныхъ температурахъ извѣстны[6]), то этимъ путемъ воз-

1) Gustav Tammann; Die Dampftensionen der Lösungen; Mémoires de l'acad. Imp. des sciences de St. Pétersbourg, VII série, tome 35, № 9 (1887).
2) J. Walker, Zeitschr. f. physikal. Chemie II (1888), p, 602—605.
3) Литература дана во II части: см. Коэффиціенты сжатія растворовъ.
4) G. Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie XI (1893), p. 683.
5) О подчисленіи этого ΔK будетъ сказано во второй части.
6) Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein, p. 269.

можно съ достаточнымъ для нашей цѣли приближеніемъ опредѣлить коэффиціентъ сжатія растворовъ при различныхъ температурахъ. Подчисленія показали, что измѣненіе коэффиціента сжатія воды на единицу въ шестомъ знакѣ послѣ запятой не оказывает вліянія на искомую поправку, поэтому для всѣхъ растворовъ, ΔK которыхъ не превышало 200 атм., можно было примѣнять коэффиціентъ сжатія воды ($\tau = 0.0_8 7 \times 200 = 0.0_5 14$). Обозначая поправку, или сжатіе воды подъ давленіемъ π, черезъ c, коэфф. сжатія воды при температурѣ t черезъ β_t и объемъ жидкости черезъ v_t, мы имѣемъ: $c = v_t \times \beta_t \times \pi$. Для v_t можно брать среднiй объемъ жидкости между ея объемами при 30 и 80^0, не измѣняя этимъ величины поправки c въ примѣняемыхъ предѣлахъ точности. На основаніи изложеннаго я вводилъ всюду поправку c, пользуясь коэфф. β_t для воды, и уменьшалъ ее впослѣдствіи, если ΔK даннаго раствора оказывалось больше 200 атм.; это уменьшеніе поправки не превышало обыкновенно $0.1\,\alpha_0$ и только въ нѣсколькихъ немногихъ случаяхъ составляло $0.2\,\alpha_0$.

Табл. № VIII.

Темпер. по газовому терм.	Видимые объемы, выраженные въ α_0	w_t, видимые объемы, отнесенные къ 1 при 0^0	g_t, поправка на тепловое расширеніе стекла	$v_t = w_t(1+g_t)$, истинные объемы раствора.
0.00^0	38696.5	1.000000	—	1.000000
32.01	38863.7	1.004321	$0.0_3 903$	1.005228
37.12	38926.7	5949	$0.0_2 1054$	7009
41.76	38990.9	7608	1190	8807
46.08	39056.0	9290	1318	1.010620
50.34	39125.3	1.011081	1445	12542
55.06	39208.0	13218	1591	14830
60.05	39301.4	15632	1741	17400
63.99	39379.5	17650	1862	19545
63.92	38885.1	17614	1860	19507
69.46	38999.6	20611	2028	22681
75.05	39122.7	23832	2199	26083
79.98	39237.1	26825	2343	29231

По исправленнымъ отчетамъ дилатометра № 3*a* (см. послѣднiй столбецъ таблицы № VII) на основаніи емкостей этого дилатометра (стр. 45) вычислялись затѣмъ въ единицахъ α_0 видимые объемы жидкости въ дилатометрѣ № 3*a*, какъ они приведены во второмъ столбцѣ таблицы № VIII. Для сведенія объемовъ при температурахъ выше 63.99^0 къ первоначальному количеству жидкости въ дилатометрѣ при 0.00^0, объемъ для 63.92^0 прямолинейно интерполировался. Наконецъ видимые объемы относились къ 1 при 0^0 (см. третiй столбецъ таблицы № VIII) и показаннымъ въ этой таблицѣ образомъ вычислялись истинные объемы жидкости.

Результаты измѣреній.

Полученные описаннымъ путемъ объемы сорока водныхъ растворовъ KCl, K_2SO_4, $MgSO_4$, CH_3COONa, $LiCl$ и двухъ неэлектролитовъ: тростниковаго сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ и мочевины $CO(NH_2)_2$, при температурахъ между 30 и 80^0 даны въ слѣдующихъ ниже таблицахъ № IX до XLVIII въ столбцахъ подъ $v_{наблюд.}$.

Для цѣлей графической интерполяціи эти значенія объемовъ были нанесены на миллиметровой бумагѣ. Температуры отмѣчались на оси абсциссъ ($0.1^0 = 1$ мм.), а объемы на оси ординатъ ($0.0_41 = 1$ мм.). По полученнымъ точкамъ были построены плавныя кривыя при помощи гибкой деревянной линейки длиною около 3 метровъ. Отчеты объемовъ по этимъ кривымъ для температуръ наблюденій даны въ столбцахъ подъ $v_{кривая}$. Подъ t отмѣчены температуры по воздушному термометру, а подъ Δ разности $v_{наблюд.} - v_{кривая}$. Въ заголовкѣ каждой таблицы приведены растворенное вещество, дилатометръ, въ которомъ наблюдалось расширеніе, и номеръ раствора; знакъ p здѣсь обозначаетъ вѣсъ вещества въ граммахъ, заключавшагося въ 1000 гр. раствора, p_1 вѣсъ вещества въ 1000 гр. воды и n число граммъ-молекулъ вещества въ 1000 гр. воды. Давленіе всюду $= 1$ атм., а объемъ растворовъ при 0^0 принятъ равнымъ 1.000000.

Для сужденія объ удачности произведенной графической интерполяціи, а также сравнительной вѣрности наблюденій служатъ разности въ столбцахъ подъ Δ. Изъ всего числа приведенныхъ наблюденій (434) наблюденіе и кривая совпадаютъ вполнѣ въ 39 случаяхъ, отклоненія колеблются между 0.0_51 и 0.0_59 въ 274 случаяхъ, или въ $^2/_3$ числа всѣхъ наблюденій, а между 0.0_410 и 0.0_420 въ 100 случаяхъ ($^1/_4$) и только 21 разъ встрѣчаются отклоненія выше 0.0_420; да и эти болѣе значительныя погрѣшности колеблются въ половинѣ случаевъ (10 разъ) между 0.0_421 и 0.0_429; 6 разъ встрѣчаются погрѣшности отъ 0.0_430 до 0.0_436, 2 раза въ 0.0_438, по одному разу въ 0.0_442 и 0.0_445 и наконецъ одинъ разъ произошла по какому-то недосмотру погрѣшность въ 0.0_3131 (см. табл. № XXXII). Отбрасывая послѣднюю погрѣшность, получаемъ, что средняя погрѣшность единичнаго наблюденія равна $\pm 0.0_410$. Отчитанные по кривой объемы можно стало быть считать не удаляющимися отъ истины болѣе, какъ на 2, maximum 3 единицы пятаго знака, какъ это уже было мною показано повторными наблюденіями на водѣ въ статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды“ [1]) и сдѣланнымъ тамъ сравненіемъ полученныхъ объемовъ воды съ результатами Thiesen-Scheel-Diesselhorst'a.

1) Труды Общ. Естествоиспыт. при Юрьевскомъ Универс. XI (1902).

Табл. № IX.

KCl

p = 0.736 гр. Дилат. № 2*a*
p_1 = 0.737 гр.
n = 0.0099

№ 1.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
34.11	1.005565	1.005565	0.0$_4$00
40.10	7742	7743	— 01
45.09	9786	9788	— 02
50.04	1.011986	1.011985	+ 01
55.07	14398	14403	— 05
59.52	16682	16680	+ 02
64.69	19496	19498	— 02
71.88	23697	23703	— 06
71.95	23738	23750	— 12
75.37	25852	25867	— 15
80.00	28825	28836	— 11

Табл. № X.

KCl

p = 0.739 гр. Дилат. № 3
p_1 = 0.740 гр.
n = 0.0099

№ 2.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
32.98	1.005177	1.005170	+ 0.0$_4$07
38.63	7178	7182	— 04
44.19	9401	9406	— 05
49.65	1.011812	1.011800	+ 12
54.95	14342	14342	00
60.13	17007	17003	+ 04
64.61	19458	19460	— 02
64.68	19496	19495	+ 01
69.80	22452	22440	+ 12
75.07	25671	25678	— 07
80.10	28904	28904	00

Табл. № XI.

KCl

p = 2.965 гр. Дилат. № 2*a*
p_1 = 2.974 гр.
n = 0.0399

№ 3.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
33.63	1.005510	1.005507	+ 0.0$_4$03
39.00	7447	7445	+ 02
44.66	9724	9723	+ 01
49.98	1.012083	1.012055	+ 28
55.13	14544	14530	+ 14
59.25	16663	16650	+ 13
64.06	19262	19263	— 01
71.64	23671	23673	— 02
71.68	23694	23700	— 06
74.97	24694	25710	— 16
79.23	28401	28413	— 12

Табл. № XII.

KCl

p = 7.781 гр. Дилат. № 3
p_1 = 7.842 гр.
n = 0.1051

№ 4.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
32.46	1.005348	1.005345	+ 0.0$_4$03
38.11	7337	7333	+ 04
43.53	9494	9480	+ 14
48.97	1.011870	1.011840	+ 30
54.50	14497	14490	+ 07
59.97	17292	17297	— 05
64.02	19500	19500	00
64.10	19543	19543	00
69.43	22591	22560	+ 31
74.92	25921	25920	+ 01
80.02	29166	29186	— 20

Табл. № XIII.

KCl

p = 14.899 гр. Дилат. № 2*a*
p_1 = 15.124 гр.
n = 0.2027

№ 5.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
32.91	1.005838	1.005837	$+0.0_4 01$
38.46	7831	7823	+ 08
44.50	1.010275	1.010263	+ 12
49.75	12610	12610	00
55.05	15138	15155	— 17
58.61	16947	16943	+ 04
63.49	19569	19583	— 14
71.19	23994	23988	+ 06
71.27	24039	24035	+ 04
75.14	26378	26353	+ 35
80.22	29611	29595	+ 16

Табл. № XIV.

KCl

p = 36.362 гр. Дилат. № 3
p_1 = 37.734 гр.
n = 0.5058

№ 6.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
29.98	1.005759	1.005753	$+0.0_4 06$
35.18	7547	7550	— 03
40.17	9464	9458	+ 06
45.24	1.011573	1.011567	+ 06
50.10	13778	13760	+ 18
55.10	16181	16175	+ 06
61.10	19273	19273	00
61.24	19348	19350	— 02
65.68	21788	21750	+ 38
70.00	24246	24270	— 24
75.07	27278	27267	+ 11
80.03	30369	30372	— 03

Табл. № XV.

KCl

p = 68.556 гр. Дилат. № 2*a*
p_1 = 73.602 гр.
n = 0.9866

№ 7.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
26.12	1.005616	1.005617	$-0.0_4 01$
31.30	7364	7363	+ 01
35.63	8941	8938	+ 03
40.15	1.010734	1.010725	+ 09
45.13	12845	12848	— 03
50.17	15129	15126	+ 03
59.35	19657	19653	+ 04
67.15	23855	23860	— 05
67.21	23887	23893	— 06
70.06	25499	25500	— 01
75.03	28420	28390	+ 30
80.11	31521	31527	— 06

Табл. № XVI.

KCl

p = 136.095 гр. Дилат. № 3
p_1 = 157.535 гр.
n = 2.1117

№ 8.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
24.93	1.006873	1.006862	$+0.0_4 11$
30.22	8774	8763	+ 11
35.13	1.010656	1.010655	+ 01
40.29	12783	12783	00
45.27	14937	14935	+ 02
50.20	17198	17190	+ 08
55.29	19632	19633	— 01
55.43	19699	19697	+ 02
60.01	21997	21987	+ 10
65.03	24624	24635	— 11
70.19	27412	27427	— 15
75.06	30161	30163	— 02
80.04	33059	33063	— 04

Табл. № XVII.

K_2SO_4

p = 2.091 гр. Дилат. № 2 *a*
p_1 = 2.095 гр.
n = 0.0120

№ 9.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
33.88	1.005570	1.005575	— 0.0_405
38.88	7371	7370	+ 01
44.18	9504	9502	+ 02
49.51	1.011842	1.011813	+ 29
54.94	14428	14410	+ 18
59.27	16645	16638	+ 07
64.14	19278	19270	+ 08
71.84	23756	23750	+ 06
71.85	23761	23760	+ 01
75.83	26211	26217	— 06
80.03	28928	28940	— 12

Табл. № XVIII.

K_2SO_4

p = 7.057 гр. Дилат. № 3 *a*
p_1 = 7.107 гр.
n = 0.0408

№ 10.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
32.01	1.005228	1.005221	+ 0.0_407
37.12	7009	7007	+ 02
41.76	8807	8805	+ 02
46.08	1.010620	1.010613	+ 07
50.34	12542	12523	+ 19
55.06	14830	14820	+ 10
60.05	17400	17403	— 03
63.92	19507	19508	— 01
63.99	19545	19543	+ 02
69.46	22681	22685	— 04
75.05	26083	26090	— 07
79.98	29231	29233	— 02

Табл. № XIX.

K_2SO_4

p = 17.454 гр. Дилат. № 2 *a*
p_1 = 17.764 гр.
n = 0.1019

№ 11.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
31.20	1.005477	1.005477	0.0_400
35.48	6945	6948	— 03
40.19	8737	8725	+ 12
45.15	1.010785	1.010775	+ 10
50.08	13003	12988	+ 15
56.11	15916	15900	+ 16
62.39	19221	19215	+ 06
70.19	23655	23635	+ 20
70.31	23724	23712	+ 12
75.01	26562	26550	+ 12
79.98	29720	29735	— 15

Табл. № XX.

K_2SO_4

p = 34.522 гр. Дилат. № 3 *a*
p_1 = 35.756 гр.
n = 0.2051

№ 12.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
28.97	1.005489	1.005497	— 0.0_408
34.83	7505	7506	— 01
40.17	9563	9570	— 07
45.27	1.011701	1.011707	— 06
50.13	13905	13897	+ 08
55.03	16278	16270	+ 08
60.14	18905	18905	00
60.16	18916	18915	+ 01
61.25	19491	19493	— 02
65.06	21577	21570	+ 07
70.02	24414	24450	— 36
74.92	27362	27350	+ 12
80.00	30554	30555	— 01

Табл. № XXI.

$MgSO_4$

p = 1.248 гр. Дилат. № 2 *a*
p_1 = 1.250 гр.
n = 0.0104

№ 13.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
34.12	1.005591	1.005580	$+ 0.0_411$
40.00	7743	7740	+ 03
45.20	9860	9873	— 13
50.11	1.012048	1.012030	+ 18
54.93	14355	14347	+ 08
59.50	16699	16690	+ 09
64.28	19303	19303	00
71.92	23755	23755	00

Табл. № XXII.

$MgSO_4$

p = 5.036 гр. Дилат. № 3 *a*
p_1 = 5.061 гр.
n = 0.0420

№ 14.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
32.54	1.005256	1.005253	$+ 0.0_403$
36.56	6637	6640	— 03
40.35	8069	8053	+ 16
45.09	1.010018	1.010017	+ 01
50.14	12266	12267	— 01
55.08	14652	14637	+ 15
60.14	17249	17250	— 01
64.45	19604	19610	— 06
64.48	19620	19627	— 07
70.06	22833	22813	+ 20
75.00	25855	25840	+ 15
79.97	29030	29025	+ 05

Табл. № XXIII.

$MgSO_4$

p = 10.047 гр. Дилат. № 2 *a*
p_1 = 10.049 гр.
n = 0.0843

№ 15.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
33.61	1.005832	1.005835	$— 0.0_403$
38.90	7740	7750	— 10
44.48	9978	9977	+ 01
49.84	1.012345	1.012340	+ 05
54.48	14546	14545	+ 01
59.16	16923	16930	— 07
64.31	19696	19693	+ 03
71.76	23971	23955	+ 16

Табл. № XXIV.

$MgSO_4$

p = 56.345 гр. Дилат. № 3 *a*
p_1 = 59.709 гр.
n = 0.4958

№ 16.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
28.11	1.005766	1.005765	$+ 0.0_401$
33.58	7603	7600	+ 03
38.92	9595	9598	— 03
44.40	1.011815	1.011810	+ 05
49.84	14200	14197	+ 03
55.06	16657	16653	+ 04
60.67	19473	19465	+ 08
60.68	19479	19470	+ 09
65.41	21997	21955	+ 42
70.02	24552	24552	00
74.98	27437	27420	+ 17
80.02	30496	30505	— 09

Табл. № XXV.

$MgSO_4$

p = 110.319 гр. Дилат. № 2 *a*
p_1 = 123.998 гр.
n = 1.0297

№ 17.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
28.62	1.007291	1.007285	+ $0.0_4 06$
33.37	8963	8955	+ 08
38.77	1.010994	1.010993	+ 01
44.35	13252	13253	— 01
51.35	16308	16310	— 02
57.53	19188	19180	+ 08
66.68	23787	23787	00

Табл. № XXVI.

$MgSO_4$

p = 128.455 гр. Дилат. № 3 *a*
p_1 = 147.388 гр.
n = 1.224

№ 18.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
29.35	1.007884	1.007873	+ $0.0_4 11$
34.46	9706	9707	— 01
39.70	1.011715	1.011710	+ 05
44.48	13649	13638	+ 11
49.24	15681	15678	+ 03
54.50	18047	18050	— 03
58.25	19805	19803	+ 02
58.30	19829	19827	+ 02
63.22	22232	22213	+ 19
68.77	25085	25067	+ 18
74.35	28068	28030	+ 38
79.97	31229	31230	— 01

Табл. № XXVII.

CH_3COONa

p = 0.705 гр. Дилат. № 2 *a*
p_1 = 0.705 гр.
n = 0.0086

№ 19.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
34.10	1.005556	1.005550	+ $0.0_4 06$
39.71	7596	7595	+ 01
44.92	9710	9710	00
50.15	1.012040	1.012033	+ 07
55.08	14406	14410	— 04
59.46	16654	16660	— 06
64.52	19408	19420	— 12
71.87	23701	23703	— 02
71.88	23707	23706	+ 01
76.09	26313	26305	+ 08
80.03	28857	28860	— 03

Табл. № XXVIII.

CH_3COONa

p = 3.048 гр. Дилат. № 3 *a*
p_1 = 3.057 гр.
n = 0.0372

№ 20.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
32.85	1.005260	1.005260	$0.0_4 00$
38.21	7150	7163	— 13
43.59	9292	9295	— 03
48.95	1.011635	1.011637	— 02
54.32	14189	14187	+ 02
59.76	16971	16985	— 14
64.45	19527	19520	+ 07
64.47	19538	19530	+ 08
69.88	22660	22705	— 45
74.98	25795	25793	+ 02
79.97	28998	29003	— 05

Табл. № XXIX.

CH_3COONa

p = 7.473 гр. Дилат. № 2*a*
p_1 = 7.529 гр.
n = 0.0918

№ 21.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
33.42	1.005636	1.005623	$+0.0_4 13$
38.63	7504	7508	— 04
43.66	9514	9513	+ 01
48.90	1.011807	1.011810	— 03
53.94	14184	14170	+ 14
58.92	16712	16707	+ 05
64.13	19521	19513	+ 08
71.53	23823	23820	+ 03
75.97	26538	26520	+ 18
80.03	29154	29150	+ 04

Табл. № XXX.

CH_3COONa

p = 34.736 гр. Дилат. № 3*a*
p_1 = 35.986 гр.
n = 0.4386

№ 22.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
29.63	1.005519	1.005518	$+0.0_4 01$
35.13	7404	7403	+ 01
40.14	9335	9335	00
45.08	1.011400	1.011393	+ 07
50.11	13684	13670	+ 14
55.11	16104	16103	+ 01
60.04	18652	18658	— 06
62.26	19843	19843	00

Табл. № XXXI.

CH_3COONa

p = 70.818 гр. Дилат. № 2*a*
p_1 = 76.215 гр.
n = 0.9289

№ 23.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
29.64	1.006787	1.006780	$+0.0_4 07$
35.21	8808	8805	+ 03
40.17	1.010794	1.010793	+ 01
45.21	12959	12970	— 11
49.96	15149	15140	+ 09
53.43	16819	16827	— 08
58.82	19586	19560	+ 26
66.68	23866	23873	— 07
70.68	26186	26187	— 01
75.07	28811	28800	+ 11
79.97	31863	31857	+ 06

Табл. № XXXII.

CH_3COONa

p = 140.892 гр. Дилат. № 3*a*
p_1 = 163.998 гр.
n = 1.9987

№ 24.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
29.63	1.008868	1.008857	$+0.0_4 11$
35.03	1.010892	1.011023	$-0.0_3 131$
40.09	13198	13199	$-0.0_4 01$
45.19	15516	15507	+ 09
49.18	17416	17407	+ 09
53.58	19598	19590	+ 08
58.86	22354	22335	+ 19
64.07	25185	25195	— 10
69.79	28435	28430	+ 05
74.86	31452	31453	— 01
78.40	33612	33612	00

Табл. № XXXIII.

Li Cl

p = 0.530 гр. Дилат. № 2 *a*
p_1 = 0.530 гр.
n = 0.0125

№ 25.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
34.92	1.005826	1.005826	0.0_400
40.10	7733	7733	00
45.16	9793	9795	— 02
50.04	1.011964	1.011957	+ 07
55.12	14395	14400	— 05
59.82	16811	16823	— 12
65.13	19713	19703	+ 10
72.38	23972	23967	+ 05
72.39	23979	23970	+ 09
76.03	26228	26217	+ 11
80.04	28818	28823	— 05

Табл. № XXXIV.

Li Cl

p = 2.121 гр. Дилат. № 3 *a*
p_1 = 2.123 гр.
n = 0.0500

№ 26.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
33.27	1.005324	1.005325	-0.0_401
38.31	7102	7100	+ 02
44.03	9372	9383	— 11
49.41	1.011730	1.011730	00
54.91	14352	14347	+ 05
60.08	17005	17020	— 15
65.00	19708	19710	— 02
65.02	19719	19720	— 01
70.10	22650	22650	00
74.97	25624	25615	+ 09
80.14	28926	28923	+ 03

Табл. № XXXV.

Li Cl

p = 5.330 гр. Дилат. № 2 *a*
p_1 = 5.358 гр.
n = 0.1261

№ 27.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
33.97	1.005655	1.005655	0.0_400
39.01	7469	7462	+ 07
44.20	9532	9520	+ 12
49.75	1.011967	1.011965	+ 02
54.63	14267	14267	00
59.51	16743	16745	— 02
64.79	19592	19600	— 08
72.09	23816	23817	— 01
72.11	23828	23830	— 02
76.03	26228	26217	+ 11
80.17	28872	28870	+ 02

Табл. № XXXVI.

Li Cl

p = 23.671 гр. Дилат. № 3 *a*
p_1 = 24.245 гр.
n = 0.5707

№ 28.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
31.65	1.005465	1.005465	0.0_400
35.46	6723	6733	— 10
40.09	8418	8418	00
45.18	1.010440	1.010448	— 08
50.13	12581	12577	+ 04
55.05	14874	14870	+ 04
60.34	17492	17487	+ 05
64.84	19865	19860	+ 05
64.85	19870	19865	+ 05
70.18	22810	22803	+ 07
75.18	25737	25732	+ 05
80.17	28779	28790	— 11

Табл. № XXXVII.

Li Cl

p = 49.455 гр. Дилат. № 2*a*
p_1 = 52.028 гр.
n = 1.2248

№ 29.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
30.59	1.005752	1.005753	$-0.0_{4}01$
35.37	7299	7300	— 01
40.12	8994	9013	— 19
45.21	1.010965	1.010970	— 05
50.07	12996	12990	+ 06
54.31	14871	14870	+ 01
58.62	16884	16882	+ 02
64.31	19702	19708	— 06
72.33	23953	23950	+ 03
76.03	26011	26017	— 06
80.21	28446	28450	— 04

Табл. № XXXVIII.

Li Cl

p = 97.727 гр. Дилат. № 3*a*
p_1 = 108.312 гр.
n = 2.5497

№ 30.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
30.11	1.006374	1.006380	$-0.0_{4}06$
35.16	7947	7947	00
40.14	9663	9660	+ 03
45.13	1.011485	1.011485	00
50.13	13434	13437	— 03
55.13	15506	15496	+ 10
60.08	17663	17665	— 02
65.04	19945	19945	00
70.05	22346	22345	+ 01
74.90	24773	24770	+ 03
80.17	27524	27520	+ 04

Табл. № XXXIX.

Тростниковый сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}$

p = 3.40 гр. Дилат. № 3*a*
p_1 = 3.41 гр.
n = 0.0100

№ 31.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
33.67	1.005429	1.005415	$+0.0_{4}14$
38.75	7251	7255	— 04
44.50	9559	9577	— 18
49.87	1.011939	1.011930	+ 09
55.03	14419	14400	+ 19
60.05	16998	16987	+ 11
64.97	19710	19720	+ 10
65.16	19814	19810	+ 04
69.95	22596	22575	+ 21
75.03	25709	25697	+ 12
80.05	28943	28943	00

Табл. № XL.

Тростниковый сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}$

p = 13.89 гр. Дилат. № 2*a*
p_1 = 14 09 гр.
n = 0.0412

№ 32.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
34.92	1.006025	1.006023	$+0.0_{4}02$
40.07	7930	7933	— 03
45.07	9977	9977	00
50.11	1.012225	1.012225	00
55.11	14620	14620	00
60.00	17137	17137	00
65.12	19945	19930	+ 15
72.28	24149	24170	— 21
76.19	26579	26573	+ 06
80.13	29126	29125	+ 01

Табл. № XLI.

Тростниковый сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}$

p = 32.63 гр. Дилат. № 3*a*
p_1 = 33.73 гр.
n = 0.0986

№ 33.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
32.72	1.005573	1.005573	$0.0_4 00$
38.13	7497	7500	— 03
43.14	9492	9495	— 03
48.19	1.011685	1.011680	+ 05
53.79	14316	14310	+ 06
58.63	16777	16767	+ 10
61.63	18369	18380	— 11
64.48	19944	19933	+ 11
69.81	23026	23025	+ 01
74.89	26118	26117	+ 01
80.00	29376	29370	+ 06

Табл. № XLII.

Тростниковый сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}$

p = 65.76 гр. Дилат. № 2*a*
p_1 = 70.38 гр.
n = 0.206

№ 34.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
31.71	1.005723	1.005723	$0.0_4 00$
37.07	7619	7618	+ 01
42.33	9693	9700	— 07
47.37	1.011857	1.011870	— 13
52.28	14141	14143	— 02
57.75	16870	16870	00
62.78	19551	19560	— 09
70.49	23951	23960	— 09
75.02	26690	26697	— 07
80.14	29949	29955	— 06

Табл. № XLIII.

Тростниковый сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}$

p = 283.5 гр. Дилат. № 3*a*
p_1 = 395.7 гр.
n = 1.157

№ 35.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
30.28	1.008161	1.008155	$+ 0.0_4 06$
35.26	1.010053	1.010080	— 27
40.17	12067	12060	+ 07
45.17	14248	14236	+ 12
50.28	16607	16602	+ 05
56.15	19485	19490	— 05
60.08	21507	21472	+ 35
65.09	24200	24205	— 05
69.99	26940	26960	— 20
75.12	29924	29930	— 06
80.01	32888	32887	+ 01

Табл. № XLIV.

Мочевина $CO(NH_2)_2$

p = 111.2 гр. Дилат. № 3*a*
p_1 = 125.1 гр.
n = 2.08

№ 36.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
30.55	1.008533	1.008533	$0.0_4 00$
35.40	1.010507	1.010515	— 08
40.15	12593	12580	+ 13
45.23	14979	14977	+ 02
49.87	17291	17285	+ 06
54.28	19597	19600	— 03
59.55	22502	22477	+ 25
64.92	25604	25607	— 03
70.14	28768	28760	+ 08
74.23	31334	31337	— 03
77.22	33273	33273	00

Табл. № XLV.

Мочевина $CO(NH_2)_2$

p = 56.6 гр. Дилат. № 3*a*
p_1 = 60.0 гр.
n = 1.00

№ 37.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
30.13	1.006520	1.006505	+ $0.0_4 15$
35.12	8354	8340	+ 14
40.11	1.010394	1.010393	+ 01
45.16	12618	12610	+ 08
50.14	14975	14957	+ 18
54.83	17350	17340	+ 10
59.25	19710	19700	+ 10
64.56	22689	22675	+ 14
69.87	25823	25830	— 07
75.03	29045	29035	+ 10
80.08	32315	32323	— 08

Табл. № XLVI.

Мочевина $CO(NH_2)_2$

p = 10.835 гр. Дилат. № 3*a*
p_1 = 10.954 гр.
n = 0.182

№ 38.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
32.40	1.005471	1.005473	— $0.0_4 02$
37.42	7252	7255	— 03
42.55	9276	9277	— 01
47.75	1.011532	1.011523	+ 09
53.13	14065	14060	+ 05
58.22	16657	16655	+ 02
63.99	19792	19805	— 13
69.50	22979	22980	— 01
74.93	26316	26320	— 04
80.00	29574	29585	— 11

Табл. № XLVII.

Мочевина $CO(NH_2)_2$

p = 5.7 гр. Дилат. № 3*a*
p_1 = 5.7 гр.
n = 0.095

№ 39.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
33.21	1.005497	1.005492	+ $0.0_4 05$
38.20	7274	7273	+ 01
43.19	9263	9278	— 15
48.18	1.011431	1.011433	— 02
53.10	13752	13745	+ 07
58.16	16314	16320	— 06
62.88	18851	18863	— 12
64.69	19867	19848	+ 19
69.89	22873	22875	— 02
74.95	25978	25977	+ 01
80.09	29292	29303	— 11

Табл. № XLVIII.

Мочевина $CO(NH_2)_2$

p = — Дилат. № 3*a*
p_1 = —
n = 0.01

№ 40.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
34.31	1.005631	1.005623	+ $0.0_4 08$
39.34	7461	7453	+ 08
44.36	9481	9478	+ 03
49.67	1.011836	1.011815	+ 21
54.67	14223	14207	+ 16
59.49	16697	16695	+ 02
64.00	19154	19153	+ 01
65.46	19978	19965	+ 13
70.03	22640	22628	+ 12
75.09	25737	25735	+ 02
80.01	28898	28900	— 02

Въ слѣдующихъ ниже таблицахъ № XLIX до LV помѣщены объемы растворовъ для каждаго второго градуса, полученные отчетами по интерполяціоннымъ кривымъ. На основаніи сказаннаго о величинѣ погрѣшностей эти объемы здѣсь ограничены пятью десятичными знаками.

Стоящія въ заголовкахъ буквы имѣютъ прежнее значеніе. При 0^0 объемъ

опять = 1.00000, а давленіе всюду = 1 атм. Звѣздочка * стоитъ при объемахъ полученныхъ экстраполяціей.

Въ частности слѣдуетъ еще замѣтить, что кривыя № 1 и 2 (табл. № XLIX) оказались совпадающими во всѣхъ точкахъ, поэтому для p, p_1 и n во второмъ столбцѣ этой таблицы дано среднее соотвѣтствующихъ значеній этихъ буквъ въ таблицахъ № IX и № X. Далѣе, такъ какъ кривыя № 11 и 37, какъ видно изъ таблицъ № XIX и № XLV, оказались параллельно самимъ себѣ значительно сдвинутыми въ сторону меньшихъ значеній, то эта погрѣшность построенія была исправлена теперь тѣмъ, что всѣ объемы кривыхъ № 11 и 37 были увеличены на 0.041.

Въ интервалѣ двухъ градусовъ кривыя не уклоняются отъ прямой; поэтому, какъ я убѣдился и на опытѣ, объемы для промежуточныхъ температуръ въ интервалѣ 2° возможно по приводимымъ таблицамъ интерполировать прямолинейно.

Табл. № XLIX. KCl.

t	№ 1 и 2 p = 0.737 гр. p_1 = 0.738 гр. n = 0.0099	3 p = 2.965 гр. p_1 = 2.974 гр. n = 0.0399	4 p = 7.781 гр. p_1 = 7.842 гр. n = 0.1051	5 p = 14.899 гр. p_1 = 15.124 гр. n = 0.2027	6 p = 36.362 гр. p_1 = 37.734 гр. n = 0.5058	7 p = 68.556 гр. p_1 = 73.602 гр. n = 0.9866	8 p = 136.095 гр. p_1 = 157.535 гр. n = 2.1117
25.00	—	—	—	—	—	—	1.00689
26	—	—	—	—	—	1.00558*	724
28	—	—	—	—	—	624	795
30	—	—	—	—	1.00576	691	869
32	1.00483*	1.00493*	1.00519*	1.00553*	644	761	944
33	518	529*	553	587	—	—	—
34	553	564	587	621	713	833	1.01021
36	623	635	656	691	785	908	1100
38	695	708	729	765	860	986	1181
40	771	783	805	842	939	1.01066	1266
42	850	862	884	922	1.01020	1148	1351
44	933	944	968	1.01005	1104	1235	1438
46	1.01018	1.01029	1.01053	1091	1189	1323	1526
48	1106	1116	1141	1179	1280	1412	1616
50	1196	1206	1232	1273	1371	1505	1709
52	1292	1301	1327	1367	1466	1599	1805
54	1388	1397	1424	1463	1563	1696	1901
56	1487	1497	1524	1562	1662	1796	1998
58	1589	1599	1626	1662	1764	1897	2095
60	1693	1704	1731	1767	1869	1998	2197
62	1802	1813	1840	1877	1974	2102	2303
64	1912	1923	1949	1987	2081	2210	2409
66	2022	2033	2058	2097	2193	2321	2516
68	2137	2147	2172	2210	2310	2434	2623
70	2256	2267	2290	2327	2427	2547	2732
72	2378	2390	2412	2446	2544	2660	2842
74	2501	2511	2534	2566	2662	2777	2956
76	2626	2635	2660	2687	2782	2899	3071
78	2753	2761	2787	2813	2908	3021	3190
80	2884	—	2917	2944	3035	3145	3304

Табл. № L. K_2SO_4.

t	№ 9 p = 2.091 гр. p_1 = 2.095 гр. n = 0.0120	10 p = 7.057 гр. p_1 = 7.107 гр. n = 0.0408	11 p = 17.454 гр. p_1 = 17.764 гр. n = 0.1019	12 p = 34.522 гр. p_1 = 35.756 гр. n = 0.2051
28.00	—	—	—	1.00516*
29	—	—	—	550
30	—	—	1.00509*	583
31	—	1.00488*	542*	—
32	1.00494*	522	576	560
33	528*	—	—	—
34	562	590	644	721
36	631	660	715	793
38	704	733	788	870
40	781	810	866	950
42	860	890	947	1.01032
44	943	973	1.01029	1116
46	1.01027	1.01058	1115	1203
48	1114	1145	1204	1293
50	1204	1236	1296	1384
52	1298	1331	1388	1479
54	1395	1428	1486	1576
56	1495	1529	1586	1675
58	1597	1631	1688	1778
60	1702	1737	1794	1883
62	1810	1846	1901	1988
64	1919	1955	2009	2097
66	2029	2066	2120	2210
68	2143	2182	2235	2326
70	2262	2301	2353	2444
72	2385	2422	2473	2562
74	2508	2544	2594	2680
76	2632	2668	2717	2802
78	2759	2793	2845	2928
80	2891	2925*	2976*	3056

Табл. № LI. $MgSO_4$.

t	№ 13 p = 1.248 гр. p_1 = 1.250 гр. n = 0.0104	14 p = 5.036 гр. p_1 = 5.061 гр. n = 0.0420	15 p = 10.047 гр. p_1 = 10.049 гр. n = 0.0843	16 p = 56.345 гр. p_1 = 59.709 гр. n = 0.4958	17 p = 110.319 гр. p_1 = 123.998 гр. n = 1.0297	18 p = 128.455 гр. p_1 = 147.388 гр. n = 1.224
28.00	—	—	—	1.00573*	1.00707*	—
29	—	—	—	605	741	1.00775*
30	—	—	1.00463*	637	776	810
32	1.00483*	1.00507*	529*	704	846	881
33	518*	541	—	—	—	—
34	553*	575	597	775	919	953
36	624	644	667	848	993	1.01028
38	697	716	741	924	1.01070	1104
40	774	792	817	1.01002	1147	1182
42	854	872	896	1083	1228	1263
44	973	956	978	1165	1311	1345
46	1.01021	1.01041	1.01062	1250	1395	1428
48	1109	1129	1151	1337	1482	1514
50	1198	1220	1241	1427	1571	1601
52	1293	1315	1335	1520	1660	1690
54	1389	1410	1431	1614	1752	1782
56	1489	1510	1530	1711	1846	1875
58	1591	1612	1633	1811	1941	1968
60	1696	1717	1737	1912	2036	2063
62	1804	1826	1843	2014	2135	2160
64	1915	1936	1952	2119	2238	2261
66	2026	2046	2063	2228	2343	2363
68	2138	2159	2179	2340	—	2467
70	2257	2277	2296	2454	—	2571
71	2319	—	—	—	—	—
72	2381*	2399	2409*	2568	—	2676
74	—	2522	—	2684	—	2784
76	—	2646	—	2803	—	2895
78	—	2773	—	2926	—	3007
80	—	2904*	—	3049	—	3124*

Табл. № LII.

CH_3COONa.

t	№ 19 p = 0.705 гр. p_1 = 0.705 гр. n = 0.0066	20 p = 3.043 гр. p_1 = 3.057 гр. n = 0.0372	21 p = 7.473 гр. p_1 = 7.529 гр. n = 0.0918	22 p = 34.736 гр. p_1 = 35.986 гр. n = 0.4386	23 p = 70.818 гр. p_1 = 76.215 гр. n = 0.9289	24 p = 140.892 гр. p_1 = 163.998 гр. n = 1.9987
30.00	—	—	—	1.00564	1.00691	1.00900
32	1.00482*	1.00497*	1.00514*	631	761	979
33	—	531	548*	—	—	—
34	551*	565	583	700	835	1.01060
36	622	653	653	773	911	1142
38	695	708	727	849	990	1228
40	771	785	804	928	1.01072	1316
42	851	865	884	1.01010	1158	1404
44	933	947	965	1094	1244	1496
46	1.01017	1.01031	1.01050	1180	1332	1588
48	1104	1120	1140	1269	1423	1683
50	1196	1212	1230	1361	1516	1781
52	1290	1305	1324	1457	1612	1881
54	1387	1403	1420	1555	1712	1981
56	1487	1502	1519	1654	1812	2082
58	1590	1606	1622	1757	1914	2187
60	1695	1711	1728	1863	2018	2296
62	1805	1817	1835	1971	2127	2406
64	1913	1927	1944	—	2238	2516
66	2024	2040	2056	—	2349	2627
68	2139	2157	2172	—	2463	2740
70	2257	2277	2290	—	2579	2856
72	2377	2398	2409	—	2696	2973
74	2500	2519	2530	—	2816	3092
76	2625	2643	2654	—	2937	3214
78	2753	2773	2783	—	3063	3337
80	2884	2903*	2913	—	3189*	—

Табл. № LIII.

$LiCl$.

t	№ 25 p = 0.530 гр. p_1 = 0.530 гр. n = 0.0125	26 p = 2.121 гр. p_1 = 2.123 гр. n = 0.0500	27 p = 5.330 гр. p_1 = 5.358 гр. n = 0.1261	28 p = 23.671 гр. p_1 = 24.245 гр. n = 0.5707	29 p = 49.455 гр. p_1 = 52.028 гр. n = 1.2248	30 p = 97.727 гр. p_1 = 108.312 гр. n = 2.5497.
30.00	—	—	—	1.00493*	1.00557*	1.00635*
31	—	—	—	525*	589	664
32	—	1.00491*	1.00499*	558	620	695
33	1.00515*	524*	533*	—	—	—
34	550*	557	567	624	684	758
35	585	—	—	—	—	—
36	621	626	636	692	751	823
38	694	698	708	764	822	891
40	770	775	784	839	897	961
42	848	855	862	916	973	1.01033
44	931	937	944	997	1.01049	1106
46	1.01016	1.01021	1.01028	1.01079	1128	1182
48	1103	1108	1116	1163	1210	1260
50	1193	1199	1208	1252	1296	1339
52	1289	1293	1301	1344	1382	1419
54	1385	1389	1396	1437	1472	1502
56	1485	1488	1494	1533	1565	1587
58	1587	1591	1595	1630	1658	1673
60	1692	1698	1701	1731	1755	1763
62	1799	1807	1809	1836	1855	1855
64	1908	1916	1917	1942	1955	1947
66	2018	2026	2026	2048	2055	2039
68	2133	2140	2139	2158	2157	2134
70	2252	2258	2257	2270	2265	2231
72	2373	2378	2376	2386	2376	2332
74	2495	2502	2497	2503	2488	2432
76	2619	2627	2620	2622	2600	2534
78	2746	2755	2746	2743	2714	2637
80	2880	2884	2876	2868	2832	2743

Табл. № LIV.

Тростниковый сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}$.

t	№ 31 p = 3.40 гр. p_1 = 3.41 гр. n = 0.0100	32 p = 13.89 гр. p_1 = 14.09 гр. n = 0.0412	33 p = 32.63 гр. p_1 = 33.73 гр. n = 0.0986	34 p = 65.76 гр. p_1 = 70.38 гр. n = 0.206	35 p = 283.5 гр. p_1 = 395.7 гр. n = 1.157
30.00	—	—	—	1.00515*	1.00805*
31	—	—	1.00498*	548*	843
32	1.00483*	1.00502*	532*	582	881
33	528*	—	567	—	—
34	553	571*	601	651	959
36	624	640	672	722	1.01037
38	697	714	745	797	1116
40	774	791	822	875	1199
42	854	871	902	956	1284
44	937	953	986	1.01040	1371
46	1.01021	1.01037	1.01071	1126	1461
48	1109	1126	1159	1214	1553
50	1198	1217	1251	1307	1647
52	1293	1310	1345	1401	1744
54	1389	1407	1442	1498	1842
56	1489	1506	1542	1598	1941
58	1592	1608	1643	1700	2041
60	1696	1714	1750	1806	2143
62	1804	1821	1858	1914	2250
64	1917	1930	1967	2022	2360
66	2029	2043	2078	2132	2471
68	2142	2160	2194	2247	2584
70	2260	2280	2314	2367	2697
72	2383	2401	2435	2487	2811
74	2506	2522	2558	2607	2929
76	2631	2645	2681	2730	3045
78	2758	2774	2807	2856	3166
80	2891	2904	2937	2987	3288

Табл. № LV.

Мочевина $CO(NH_2)_2$.

t	№ 40 p = — p_1 = — n = 0.01	39 p = 5.7 гр. p_1 = 5.7 гр. n = 0.095	38 p = 10.835 гр. p_1 = 10.954 гр. n = 0.182	37 p = 56.6 гр. p_1 = 60.0 гр. n = 1.00	36 p = 111.2 гр. p_1 = 125.1 гр. n = 2.08
30.00	—	—	—	1.00648*	1.00831*
31	—	—	—	682	871
32	1.00481*	1.00508*	1.00534*	718	912
33	—	542*	568	—	—
34	551*	576	603	792	994
36	622	645	674	870	1.01077
38	695	719	748	951	1162
40	771	798	825	1.01035	1251
42	851	879	905	1121	1344
44	933	961	989	1209	1438
46	1.01016	1.01046	1.01075	1300	1536
48	1104	1134	1164	1393	1634
50	1196	1226	1256	1490	1735
52	1290	1320	1351	1589	1839
54	1387	1418	1449	1691	1945
56	1487	1519	1550	1797	2051
58	1590	1623	1654	1905	2159
60	1697	1731	1761	2013	2274
62	1806	1839	1871	2121	2390
64	1915	1948	1982	2236	2508
66	2026	2059	2093	2353	2626
68	2142	2176	2208	2472	2745
70	2262	2295	2329	2592	2867
72	2383	2414	2451	2712	2992
74	2506	2537	2574	2836	3118
76	2631	2663	2699	2965	3249
78	2759	2794	2827	3095	3376*
80	2889	2925	2958	3228	—

Побѣгъ кривыхъ расширенія водныхъ растворовъ относительно кривой воды.

Для полученія общаго понятія о положеніи и побѣгѣ кривыхъ расширенія водныхъ растворовъ и воды въ изслѣдованномъ интервалѣ температуры можетъ служить діаграмма IX. На оси абсциссъ отмѣчены температуры, на оси ординатъ объемы. Чтобы не усложнять рисунка, здѣсь помѣщены только 9 кривыхъ. Кривая воды и три пересѣкающіяся кривыя, соотвѣтствующія тремъ растворамъ наибольшихъ концентрацій (№ 8, № 24 и № 36), представляютъ крайнія гра-

Табл. № LVI.

Разности (Δv) между объемами растворовъ KCl и LiCl и воды въ единицахъ пятаго десятичнаго знака.

Положительныя разности обозначены плюсомъ только тамъ, гдѣ этотъ знакъ является вмѣсто минуса.

	KCl							LiCl					
№	1 и 2	3	4	5	6	7	8	25	26	27	28	29	30
n	0.0099	0.0399	0.1051	0.2027	0.5058	0.9866	2.1117	0.0125	0 0500	0.1261	0.5707	1.2248	2.5497
30°	—	—	—	—	155	270	448	—	—	—	72	136	214
32	0	10	36	70	161	278	461	—	8	16	75	137	212
34	4	15	38	72	164	284	472	1	8	18	75	135	209
36	4	16	37	72	166	289	481	2	7	17	73	132	204
38	3	16	37	73	168	294	489	2	6	16	72	130	199
40	3	15	37	74	171	298	498	2	7	16	71	129	193
42	3	15	37	75	173	301	504	1	8	15	69	126	186
44	4	15	39	76	175	306	509	2	8	15	68	120	177
46	4	15	39	77	175	309	512	2	7	14	65	114	168
48	3	13	38	76	177	309	513	0	5	13	60	107	157
50	2	12	38	79	177	311	515	—1	5	14	58	102	145
52	4	13	39	79	178	311	517	+1	5	13	56	94	131
54	4	13	40	79	179	312	517	1	5	12	53	88	118
56	3	13	40	78	178	312	514	1	4	10	49	81	103
58	3	13	40	76	178	311	509	1	5	9	44	72	87
60	2	13	40	76	178	307	506	1	7	10	40	64	72
62	4	15	42	79	176	304	505	1	9	11	38	57	57
64	4	15	41	79	173	302	501	0	8	9	34	47	39
66	1	12	37	76	172	300	495	—3	5	5	27	34	18
68	1	11	36	74	174	298	487	—3	4	3	22	21	—2
70	2	13	36	73	173	293	478	—2	4	3	16	11	—23
72	4	16	38	72	170	286	468	—1	4	2	12	2	—42
74	4	14	37	69	165	280	459	—2	5	0	6	—9	—65
76	3	12	37	64	159	276	448	—4	4	—3	—1	—23	—89
78	2	10	36	62	157	270	439	—5	4	—5	—8	—37	—114
80	2	—	35	62	153	263	422	—2	2	—6	—14	—50	—139

ницы, между которыми лежатъ кривыя всѣхъ остальныхъ изслѣдованныхъ растворовъ. Всѣ кривыя, за исключеніемъ кривыхъ LiCl, лежатъ въ этомъ интервалѣ температуры всюду выше кривой воды. Кривыя LiCl пересѣкаютъ кривую воды, пробѣгая сначала выше ея, какъ это показываетъ начерченная для примѣра кривая № 30.

Съ цѣлью разсмотрѣть ближе относительное положеніе этихъ кривыхъ, были взяты по примѣру de Heen'a разности между объемами растворовъ и воды (Δv) при одинаковой температурѣ. Составленный сводъ полученныхъ при этомъ зна-

ченій Δv, изъ котораго я здѣсь привожу для примѣра въ таблицѣ № LVI только два типичныхъ случая для растворовъ KCl и $LiCl$, показываетъ существованіе максимума этихъ Δv въ далеко преобладающей части рядовъ, а именно для не очень разбавленныхъ растворовъ, начиная приблизительно съ концентраціи $n=0.1$. Ясно, что на разности, ограниченныя пятымъ или немногими единицами четвертаго знака, должны сильно вліять погрѣшности въ объемахъ растворовъ и воды, колеблющіяся, какъ было уже сказано, въ немногихъ единицахъ пятаго-же знака, обстоятельство, которое и обусловливаетъ исчезновеніе максимумовъ этихъ разностей (Δv) у болѣе разбавленныхъ растворовъ. Чтобы устранить, по возможности, вліяніе этихъ погрѣшностей на разности объемовъ (Δv), и для разбора этого явленія, я воспользовался графическимъ изображеніемъ Δv въ достаточно большихъ размѣрахъ. На оси абсциссъ были отмѣчены температуры, при чемъ 1 мм. соотвѣтствовалъ 0.1^0, а на оси ординатъ отмѣчались Δv въ единицахъ пятаго знака и единица этого знака изображалась опять таки 1 мм. Отмѣченныя на миллиметровой бумагѣ точки я соединялъ при помощи изгибающейся деревянной линейки плавными кривыми. Прилагаемая діаграмма X передаетъ въ уменьшенномъ видѣ полученныя такимъ образомъ кривыя Δv.

Оставляя пока въ сторонѣ кривыя, помѣченныя поперечными черточками, мы видимъ, что остальныя здѣсь начерченныя кривыя, за немногими исключеніями, имѣютъ ясно выраженный максимумъ въ разсматриваемомъ интервалѣ температуры. Характеръ побѣга этихъ кривыхъ выражается тѣмъ отчетливѣе, чѣмъ концентрированнѣе растворъ. Для болѣе разбавленныхъ растворовъ, максимумъ становится очень плоскимъ; примѣромъ этого случая служитъ кривая № 11; остальныя подобныя кривыя здѣсь выпущены; выпущены также немногія кривыя, соотвѣтствующія весьма разбавленнымъ растворамъ, максимумъ которыхъ уже вполнѣ скрадывается погрѣшностями наблюденій.

Положеніе касательныхъ, которыя можно представить себѣ проведенными въ различныхъ точкахъ этихъ кривыхъ и которыя изображаютъ приростъ коэффиціентовъ расширенія этихъ растворовъ относительно коэффиціента расширенія воды, показываютъ, согласно первому положенію de Heen'a (см. стр. 37), что коэффиціентъ расширенія этихъ растворовъ сначала превышаетъ коэффиціентъ воды, становится затѣмъ въ точкахъ максимума, гдѣ касательная проходитъ параллельно оси абсциссъ, равнымъ коэффиціенту расширенія воды и затѣмъ наступаетъ обратное явленіе. Побѣгъ кривыхъ, не имѣющихъ максимума въ разсматриваемомъ интервалѣ температуръ, указываетъ однако на существованіе таковаго ниже или выше этихъ предѣловъ.

На полученныхъ кривыхъ Δv были отчитаны, на сколько это допускали не слишкомъ большая плоскость максимума или погрѣшности наблюденій и графической интерполяціи, температуры максимумовъ ($t_{max.}$), которыя сопоставлены въ таблицѣ № LVII. Тамъ, гдѣ максимумы выступали съ большой отчетливостію, температуры даны съ десятыми долями градуса, а гдѣ плоскій максимумъ обусло-

вливалъ неувѣренность въ положеніи его, только въ цѣлыхъ градусахъ. Максимумъ для растворовъ LiCl расположенъ близко около 30° и не могъ быть поэтому опредѣленъ точнѣе.

Табл. № LVII.

Растворы KCl

№	p_1	t_{max}	
6	37.734	54.0°	De Heen [1]) получилъ для растворовъ съ содержаніемъ отъ 10.49 до 23.58% KCl всюду $t_{max} = 50°$. Kremers [3]) получилъ также для разл. концентрацій $t_{max} = 50°$.
7	73.602	53.5°	
8	157.535	52.1°	

Растворы K_2SO_4

№	p_1	t_{max}	
10	7.107	58°	Kremers [4]) получилъ для различныхъ концентрацій растворовъ K_2SO_4 $t_{max} = 50°$.
11	17.764	57°	
12	35.756	56.5°	

Растворы $MgSO_4$

№	p_1	t_{max}	
15	10.049	45.5°	De Heen [1]) получилъ для растворовъ съ 10.56% $MgSO_4$ $t_{max} = 50°$; 15.95% „ „ $= 43°$; 21.50% „ „ $= 37°$
16	59.709	44.7°	
17	123.998	42.8°	
18	147.388	41.9°	

Растворы CH_3COONa

№	p_1	t_{max}	
21	7.529	55° до 58°	De Heen [1]) получилъ для растворовъ съ 13.00, 19.25 и 25.90% CH_3COONa одно $t_{max} = 80°$ (?) [2]).
23	76.215	61°	
24	163.998	64.0°	

Растворы LiCl

№	p_1	t_{max}	
26	2.123	43°	Kremers [3]) получилъ для различныхъ концентрацій растворовъ LiCl $t_{max} = 29°$ до 30°.
27	5.358	35°	
28	24.245	32°	
29	52.028	около 30°	
30	108.312	ниже 30°	

Растворы тростник. сахара

№	p_1	t_{max}
33	33.73	61°
34	70.38	58°
35	395.7	55.5°

Растворы мочевины

№	p_1	t_{max}
37	60.0	выше 80°
36	125.1	

Найденныя мною температуры максимума повидимому не оправдываютъ второго положенія de Heen'a, что температуры, при которыхъ коэффиціенты расширенія воды и растворовъ приравниваются, въ общемъ мало измѣняются съ концентраціей растворовъ [5]). Напротивъ всюду видно очень замѣтное измѣненіе этой температуры въ зависимости отъ концентраціи и измѣненіе это состоитъ въ томъ, что температура равенства коэффиціентовъ расширенія (или температура максимума Δv) понижается съ повышеніемъ концентраціи раствора [6]). Исключе-

1) l. c. p. 48.

2) Вѣроятно опечатка, должно быть 70°; кромѣ того эта температура получена экстраполяціей, такъ какъ наблюденія простираются только немного выше 68° (l. c. p. 43).

3) Pogg. Ann. 111 (1860), p. 78.

4) Pogg. Ann. 114 (1861), p. 54.

5) См. стр. 37 этой статьи.

6) Относительно растворовъ $MgSO_4$ и de Heen высказываетъ то-же самое; см. здѣсь стр. 37.

ніемъ являются здѣсь растворы CH_3COONa, для которыхъ имѣетъ мѣсто обратное явленіе. Насколько эти явленія обусловливаются погрѣшностями, будетъ разсмотрѣно во второй части.

Какъ далѣе видно изъ діаграммы X и изъ таблицы № LVI, кривыя растворовъ LiCl пересѣкаются въ разсматриваемомъ интервалѣ температуры какъ между собой такъ и съ кривой воды (здѣсь ось абсциссъ). Температуры пересѣченій съ кривой воды, т. е. температуры, при которыхъ объемы растворовъ LiCl, взятые равными съ объемомъ воды при 0^0, приравниваются снова съ этимъ объемомъ воды, суть по отчетамъ на уже упомянутомъ оригиналѣ діаграммы X слѣдующія:

Для кривой № 26	($p_1 =$ 2.123)	— (не пересѣкаетъ до 80^0)
„ „ № 27	($p_1 =$ 5.358)	72.5^0
„ „ № 28	($p_1 =$ 24.245)	75.5^0
„ „ № 29	($p_1 =$ 52.028)	72.3^0
„ „ № 30	($p_1 =$ 108.312)	67.7^0

На той-же діаграммѣ были отчитаны температуры пересѣченія кривыхъ LiCl между собой:

Кривая № 26	($p_1 =$ 2.123)	съ кривой	№ 27 ($p_1 =$ 5.358)	при	(66^0)
„ „ „	„	„ „	№ 28 ($p_1 =$ 24.245)	„	74.6^0
„ „ „	„	„ „	№ 29 ($p_1 =$ 52.028)	„	71.8^0
„ „ „	„	„ „	№ 30 ($p_1 =$ 108.312)	„	67.2^0
„ № 27	($p_1 =$ 5.358)	„ „	№ 28 ($p_1 =$ 24.245)	„	76.5^0
„ „ „	„	„ „	№ 29 ($p_1 =$ 52.028)	„	72.3^0
„ „ „	„	„ „	№ 30 ($p_1 =$ 108.312)	„	67.3^0
„ № 28	($p_1 =$ 24.245)	„ „	№ 29 ($p_1 =$ 52.028)	„	69.6^0
„ „ „	„	„ „	№ 30 ($p_1 =$ 108.312)	„	64.8^0
„ № 29	($p_1 =$ 52.028)	„ „	№ 30 „	„	61.4^0

Принимая во вниманіе, что на кривыя малыхъ Δv (въ 5-омъ знакѣ), т. е. такія кривыя, которыя въ своемъ побѣгѣ все время близки къ кривой воды, каковы № 26 и 27, погрѣшности въ объемахъ раствора оказываютъ уже сильное вліяніе [1]) и что слѣдовательно температуры пересѣченія могутъ оказаться сильно смѣщенными, мы здѣсь видимъ правильность, аналогичную выше приведенной, что температуры пересѣченія кривыхъ расширенія растворовъ LiCl съ кривой воды и между собой понижаются съ возрастающей концентраціей этихъ растворовъ.

Кривыя расширенія всѣхъ остальныхъ изслѣдованныхъ растворовъ въ разсматриваемомъ интервалѣ температуры не пересѣкаются съ кривой воды.

---

1) Кривая № 25 пересѣкаетъ кривую воды даже 3 раза, какъ это видно изъ таблицы № LVI.

Часть II.

Величины K и ΔK

Г. Г. Тамманъ разсматриваетъ свойства растворовъ какъ функцію того внутренняго давленія въ жидкостяхъ, на существованіе котораго впервые указалъ Laplace[1]) при выводѣ своей извѣстной формулы:

$$P = K \pm \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right).$$

По этой формулѣ P, полное внутреннее давленіе вслѣдствіе сцѣпленія частицъ жидкости, или, какъ эта величина называется также, полное нормальное давленіе, слагается изъ давленія, изображаемаго выраженіемъ $\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right)$ и зависящаго слѣдовательно отъ поверхностнаго натяженія $\left(\frac{H}{2}\right)$ и радіусовъ кривизны поверхности жидкости (R и R'), и изъ давленія K, зависящаго только отъ природы жидкости. Эта величина K исчезаетъ постоянно изъ конечныхъ уравненій и не оказываетъ вліянія на явленія волосности, которыя зависятъ только отъ другой слагающей этого выраженія.

По Laplace'у абсолютная величина K много больше величины другаго члена его выраженія[2]) и представляетъ давленіе внутри жидкости, ограниченной плоской поверхностію; отъ K зависитъ по мнѣнію Laplace'a явленіе висѣнія въ барометрической трубкѣ столба ртути, большаго раза въ 2 или 3 той высоты, которую можетъ удержать давленіе атмосферы, далѣе сила преломленія свѣта тѣлъ прозрачныхъ, сцѣпленіе и вообще химическое сродство[3]).

Подчисленіе величины K, которая непосредственному измѣренію недоступна[4]), произведено было сначала van der Waals'омъ, а затѣмъ Stefan'омъ.

---

1) Traité de mécanique céleste, tome quatrième, supplément au Xième livre: Sur l'action capillaire, p. 1—65, et Supplément à la théorie de l'action capillaire, p. 1—78. Paris chez Courcier 1805.

2) l. c.: Sur l'action capillaire, p. 3 et 13—14.

3) l, c.: Sur l'action capillaire, p. 3, et Supplément à la théorie etc., p. 67, 70.

4) Laplace, l. c.: Supplément à la theorie etc., p. 72.

Причина недоступности измѣренію величины K, установка числового значенія которой необходима для изученія свойствъ жидкостей, такъ какъ K является мѣриломъ сцѣпленія, говоритъ van der Waals, заключается въ томъ, что форма жидкостей отъ этой величины, въ противуположность величинѣ H, совершенно не зависитъ. K опредѣляетъ совмѣстно съ тепловымъ движеніемъ объемъ жидкостей, подобно тому, какъ взаимодѣйствіе наружнаго давленія и теплового движенія опредѣляетъ объемъ газовъ [1]). Величина K, завися такимъ образомъ отъ сцѣпленія частицъ жидкости и объема ея, представляетъ притяженіе, дѣйствіемъ котораго поверхностный слой жидкости втягивается внутрь. Допуская далѣе приложимость своего извѣстнаго выраженія состоянія газовъ

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\left(v-b\right)=RT$$

къ состоянію жидкостей, van der Waals полагаетъ на основаніи вышесказаннаго K равнымъ члену $\frac{a}{v^2}$, гдѣ a теперь слѣдовательно представляетъ удѣльное притяженіе частицъ жидкости a v удѣльный объемъ ея. Вычисляя по этому равенству $K=\frac{a}{v^2}$ величину K для различныхъ жидкостей, van der Waals замѣчаетъ, что, такъ какъ числовая величина a только приблизительно извѣстна и кромѣ того объ измѣненіи a съ температурой ничего не извѣстно, полученныя числа для K слѣдуетъ разсматривать какъ грубыя приближенія [2]).

Stefan [3]) вычисляетъ величину K совершенно инымъ путемъ. Работа, которую необходимо затратить для переноса частицы жидкости изъ внутренней массы ея въ пространство пара этой жидкости, извѣстна изъ скрытой теплоты испаренія. Полагая въ первомъ приближеніи работу, необходимую для переноса частицы жидкости изнутри до самой поверхности ея, равной половинѣ скрытой теплоты испаренія, соотвѣственно представленію объ освобожденіи частицы отъ полусферы воздѣйствія на нее со стороны другихъ частицъ, получаемъ формулу для подчисленія K въ видѣ

$$(K-p)\,v=\frac{A}{2},$$

гдѣ p обозначаетъ упругость насыщеннаго пара, v удѣльный объемъ жидкости и A скрытую теплоту испаренія (въ механическихъ единицахъ).

---

1) Van der Waals; Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, 2te Auflage, Teil I., p. 23; Leipzig A. Barth 1899. Первое изданіе вышло на нѣм. языкѣ въ 1881 году.

2) l. c. p. 110—111 и p. 178 и далѣе.

3) Stefan: Ueber die Beziehung zwischen den Theorien der Capillarität und der Verdampfung; Wiedemanns Ann. 29 (1886) p. 655; также W. Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, 2te Auflage Bd. I. (1891), p. 540.

Въ этомъ видѣ формула однако не вполнѣ вѣрна, такъ какъ сдѣланное предположеніе внезапнаго перехода жидкости въ паръ на границѣ обоихъ, а тѣмъ и приравниваніе полученнаго выраженія величинѣ $\frac{A}{2}$, не вѣрно; надо полагать, что этотъ переходъ происходитъ постепенно, хотя и въ очень тонкомъ слоѣ; Stefan поэтому вмѣсто произведенія $(K-p)v$ вводитъ $\int v dp$, а для интегрированія условіе по van der Waals'у $p(v-b) = C$. и получаетъ выраженіе:

$$A = C \log \frac{K}{p} + Kv_2 - pv_1,$$

гдѣ v_1 и v_2 обозначаютъ удѣльный объемъ насыщеннаго пара и жидкости.

Привожу для примѣра числовыя величины K, найденныя обоими авторами для нѣсколькихъ жидкостей:

	K въ атмосферахъ	
	по van der Waals'у [1])	по Stefan'у [2])
Эѳиръ	1430	1415
Алкоголь	2400	—
Сѣроуглеродъ	2890	2728
Вода	10700	6578

Состояніе жидкостей, для котораго подчислены значенія K van der Waals'омъ, соотвѣтствуютъ состоянію эѳира при 0^0 и 1 атм. давленія; данныя Stefan'a относятся къ состоянію названныхъ жидкостей при 0^0 и 1 атм. давленія. Обоими авторами сдѣлано предположеніе, что частицы этихъ жидкостей остаются неизмѣнными при переходѣ въ парообразное состояніе, т. е. не расщепляются на несложныя частицы.

Что касается наименованія величины K, то оно довольно разнообразно и не исключаетъ недоразумѣній. Самъ Laplace называлъ ее „force attractive des molecules"; въ нѣмецкомъ переводѣ статьи van der Waals'a K называется „Molekulardruck" [3]), далѣе встрѣчаются названія „innerer Druck" (Stefan [4])), „Cohäsionsdruck" (Pfaundler [5])), „Binnendruck" (W. Ostwald [6]), G. Tammann [7])), „pression intérieure" (Amagat [8])), „нормальное давленіе K" (Хвольсонъ [9])). Мы будемъ называть ее, соотвѣтственно наименованію Stefan'a, Ostwald'a, Tammann'a и Amagat, внутреннимъ давленіемъ.

---

1) Van der Waals, l. c. p. 175.
2) Stefan, l. c. p. 663,
3) Continuität etc., 2oe изданіе: въ предисловіи къ 1ому изданію и стр. 175.
4) Wiedemanns Ann. 29 (1886), p. 659—660.
5) Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, 9oe изданіе (1886), томъ I, стр. 421.
6) Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, 2oe изданіе (1891), т. I, стр. 673.
7) Zeitschr. f. physikal. Chemie 11 (1893), p. 676.
8) Journal de physique théor. et appl. 3ième série, tome 3 (1894), p. 307.
9) Курсъ физики, 2oe изд., т. I (1900), стр. 479.

И такъ, абсолютная величина внутренняго давленія въ жидкостяхъ, будучи недоступна измѣренію, можетъ быть подчислена косвенными путями не ближе какъ на столько, что въ результатѣ получается возможность судить лишь о порядкѣ числовой величины, выражающей это давленіе. Какъ показалъ однако Г. Г. Тамманъ въ цѣломъ рядѣ работъ, измѣненія этого внутренняго давленія, происходящія при раствореніи въ этихъ жидкостяхъ другихъ дѣлъ, доступны измѣренію многими путями и играютъ опредѣляющую роль въ явленіяхъ, наблюдаемыхъ въ растворахъ [1]).

Рядъ фактовъ, какъ излагаетъ Г. Г. Тамманъ, указываетъ уже непосредственно на то, что внутреннее давленіе въ растворахъ выше внутренняго давленія K въ чистомъ растворителѣ и повышается съ концентраціей растворовъ. Къ такимъ фактамъ принадлежатъ напр. слѣдующія явленія: Температура максимальной плотности воды понижается какъ при раствореніи въ водѣ другихъ тѣлъ, такъ и при повышеніи наружнаго давленія на воду; затѣмъ, тепловое расширеніе растворовъ въ водѣ больше, а въ другихъ растворителяхъ меньше, чѣмъ тепловое расширеніе самихъ растворителей, соотвѣтственно тому явленію, что тепловое расширеніе воды увеличивается, а другихъ растворителей уменьшается съ повышеніемъ наружнаго давленія на нихъ и т. д.

Что внутреннее давленіе въ растворѣ должно быть больше внутренняго давленія въ чистомъ растворителѣ вытекаетъ и изъ того соображенія, что въ растворѣ должно существовать, кромѣ притяженія между частицами растворителя, которое обусловливаетъ его внутреннее давленіе, еще и притяженіе между частицами раствореннаго тѣла и растворителя и затѣмъ взаимное притяженіе между частицами самого раствореннаго тѣла.

Сдѣлавъ допущеніе, что воздѣйствія наружнаго, барометрически измѣримаго давленія на свойства растворителя и раствора эквивалентны дѣйствію прироста внутренняго давленія ΔK въ растворѣ и прослѣдивъ на основаніи этого допущенія многія свойства растворовъ на наличномъ опытномъ матеріалѣ, авторъ показываетъ, что сдѣланное допущеніе справедливо, пока ΔK является независимымъ, или почти независимымъ отъ температуры и давленія, и что слѣдовательно перемѣны наружнаго давленія измѣняютъ свойства растворителя и раствора такъ-же, какъ и приростъ внутренняго давленія въ растворахъ (ΔK) не только въ качественномъ, но и въ количественномъ отношеніи.

Числовую величину давленія ΔK для одного и того-же раствора авторъ получаетъ въ предѣлахъ погрѣшностей опытнаго матеріала одинаковой, независимо отъ того, подчисляетъ ли онъ ее изъ пониженія температуры максимальной

1) Zeitschr. für physikal. Chemie: 11 (1893) p. 676; 13 (1894) p. 174 и 543 (G. Tammann und W. Hirschberg); 14 (1894) p. 163 и 433; 16 (1895) p. 91, 139 и 659 (K. Zepernick и G. Tammann); 17 (1895) p. 620 и 725; 18 (1895) p. 625; 20 (1896) p. 1 (K. Rogoyski und G. Tammann); 22 (1897) p. 481; 23 (1897) p. 13 (A. Bogojawlensky und G. Tammann).

плотности растворовъ, или изъ тепловаго расширенія ихъ, или-же изъ вліянія давленія на электропроводность водныхъ растворовъ.

Авторъ заключаетъ, что точное знаніе числовой величины ΔK даетъ возможность не только подчислить, исходя изъ свойствъ растворителя, любое свойство раствора, но и выяснить причины и связь явленій, наблюдаемыхъ въ растворахъ, какъ это наглядно показываетъ разсмотренный авторомъ случай оставшагося прежде непонятнымъ уменьшенія теплоемкости при растворенін солей въ водѣ [1]).

Въ самомъ общемъ видѣ наконецъ можно выразить эти соотношенія, разсматривая термодинамическую поверхность этихъ тѣлъ, т. е. поверхность, опредѣляемую совокупностію точекъ въ пространствѣ, которыя получаются, если отложить въ прямоугольной координатной системѣ, образуемой осями объемовъ, давленій и температуръ, принадлежащіе къ опредѣленнымъ значеніямъ давленія и температуры значенія объемовъ тѣла [2]). Пользуясь этимъ представленіемъ, Г. Г. Тамманъ устанавливаетъ слѣдующую общую предѣльную закономѣрность: Термодинамическая поверхность раствора совпадаетъ какъ по положенію такъ и по формѣ съ термодинамической поверхностію растворителя въ томъ случаѣ, если для термодинамической поверхности раствора перенести начало координатъ въ точку на оси давленія, лежащую ниже начала координатной системы на число единицъ, выражающее приростъ давленія въ растворѣ ΔK [3]). Къ этой предѣльной закономѣрности, связывающей термодинамическія поверхности растворовъ и растворителей, дѣйствительное соотношеніе свойствъ растворовъ и растворителей приближается тѣмъ болѣе, чѣмъ менѣе ΔK, разность внутреннихъ давленій въ растворѣ и растворителѣ, измѣняется подъ вліяніемъ давленія и температуры [4]). Величина ΔK зависитъ главнымъ образомъ отъ природы растворенпаго тѣла и растворителя и близко пропорціональна концентраціи раствора [5]).

Давленіе, которое господствуетъ при обыкновенныхъ условіяхъ внутри чистой воды, слагается изъ внутренняго давленія K атм. и наружнаго давленія на жидкость, равнаго 1 атм.; давленіе-же въ растворѣ выразится суммой $K+\Delta K+1$. Въ дальнѣйшемъ мы будемъ $\Delta K+1$ обозначать черезъ $\Delta K'$.

Подчисленіе величины ΔK изъ теплового расширенія растворовъ.

Сѣченія термодинамической поверхности плоскостями, вертикальными къ оси давленія, т. е. изобары, изображаютъ зависимость объема отъ температуры при постоянныхъ давленіяхъ.

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie 18 (1895), p. 642—643
2) ib. 21 (1896), p. 17.
3) ib. 13 (1894), p. 174 u. 186; 14 (1894), p. 163.
4) ib. 13 (1894), p. 186.
5) ib. 13 (1894), p. 180.

Табл.

Изобары воды, подчисленныя по таблицѣ Amagat № 62 (Méthode des regards),

P атм.	0°	δ 0.00	5°	δ 0.00	10°	δ 0.00	15°	δ 0.00	20°	δ 0.00	30°	δ 0.00	40°	δ 0.00
1	1.00000	— 012	0.99988	026	1.00014	060	1.00074	090	1.00164	257	1.00421	336	1.00757	425
δ = 99 атм.	—	—	190	—	292	—	386	—	440	—	524	—	632	—
100	1.000000	+0070	1.000070	0362	1.000432	0694	1.001126	0954	1.002080	2654	1.004734	3468	1.008202	4251
δ	—	—	152	—	285	—	399	—	475	—	589	—	626	—
200	1.000000	0222	1.000222	0495	717	0808	1525	1030	2555	2768	5323	3505	8828	4293
δ	—	—	224	—	267	—	372	—	480	—	574	—	661	—
300	1.000000	0446	446	0538	984	0913	1897	1138	3035	2862	5897	3592	9489	4283
δ	—	—	145	—	249	—	336	—	411	—	537	—	595	—
400	1.000000	0591	591	0642	1.001233	1000	2233	1213	3446	2988	6434	3650	1.010084	4334
δ	—	—	75	—	254	—	328	—	405	—	490	—	569	—
500	1.000000	0666	666	0821	1487	1074	2561	1290	3851	3073	6924	3729	10653	4333
δ	—	—	85	—	200	—	278	—	347	—	473	—	489	—
600	1.000000	0751	751	0936	1687	1152	2839	1359	4198	3199	7397	3745	11142	4342
δ	—	—	96	—	235	—	312	—	348	—	425	—	482	—
700	1.000000	0847	847	1075	1922	1229	3151	1395	4546	3276	7822	3802	11624	4392
δ	—	—	118	—	205	—	283	—	309	—	437	—	418	—
800	1.000000	0965	965	1162	2127	1307	3434	1421	4855	3404	8259	3808	12067	4430
δ	—	—	129	—	165	—	244	—	333	—	349	—	445	—
900	1.000000	1094	1.001094	1198	2292	1386	3678	1510	5188	3420	8608	3904	12512	4428
δ	—	—	171	—	302	—	318	—	335	—	566	—	793	—
1000	1.000000[2])	1265	1265[2])	1329	2594[2])	1402	3996[2])	1527	5523[2])	3651	9174[2])	4131	13305[2])	4111
Ариѳм. среднее разностей =			138		246		326		388		496		573	

Примѣчаніе. При всѣхъ послѣдующихъ подчисленіяхъ по этой таблицѣ я постоянно отбрасывалъ шестой

Относительно теплового расширенія растворовъ общая предѣльная закономѣрность Г. Г. Таммана о совпаденіи термодинамической поверхности раствора и растворителя выразится въ томъ видѣ, что кривыя растворовъ различныхъ концентрацій, изображающія зависимость объема раствора отъ температуры при давленіи 1 атмосферы, совпадаютъ съ различными, опредѣляемыми концентраціей растворовъ, изобарами растворителей.

Разсмотримъ ближе эти соотношенія сообразно изложенію Г. Г. Таммана въ нѣсколькихъ статьяхъ его по этому вопросу[4]).

Изъ жидкостей, тепловое расширеніе которыхъ подъ различными давленіями изслѣдовалъ Amagat[5]), вода показываетъ ту особенность, что она увели-

1) Это значеніе получено мною интерполированіемъ; соотвѣтствующаго значенія въ таблицѣ Amagat не дано.

2) За неполностію соотвѣтствующихъ данныхъ въ таблицѣ Amagat № 62, для подчисленія этихъ изобаръ (0° до 40°) были взяты данныя изъ его таблицы № 63 (Méthode des contacts, l. c. p. 545).

3) Значенія изобаръ отъ 50° до 198° получены изъ данныхъ таблицы Amagat № 62, но отнесены къ объему при 0° и 1000 атм, взятому изъ таблицы Amagat № 63.

4) G. Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie XI (1893), p. 676; XIII (1894), p. 174 и 543; XVI (1895), p. 659.

5) E. H. Amagat; Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 505.

№ LVIII.

Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 544. — Давленія отъ 1 до 1000 атм.

50^0	δ 0.00	60^0	δ 0.00	70^0	δ 0.00	80^0	δ 0.00	90^0	δ 0 00	100^0	δ	198^0
1.01182	496	1.01678	565	1.02243	631	1.02874	680	1.03554	745	1.04299	—	—
633	—	578	—	506	—	43	—	—	—	299	—	—
1.012453	4905	1.017358	5578	1.022936	623	(1.02917)[1])	—	—	—	1.043289	0.11136	1.15465
668	—	620	—	527	—	434	—	—	—	234	—	— 360
13121	4857	17978	5485	23463	6141	1.029604	—	—	—	43523	0.10753	1.15105
651	—	666	—	560	—	458	—	—	—	220	—	— 327
13772	4872	18644	5379	24023	6039	30062	6607	1.036669	7074	43743	0.10404	1.14778
646	—	617	—	612	—	567	—	304	—	205	—	— 300
14418	4843	19261	5374	24635	5894	30529	6444	36973	6975	43948	0.10083	1.14478
568	—	621	—	584	—	488	—	343	—	221	—	— 255
14986	4896	19882	5337	25219	5798	31017	6299	37316	6853	44169	0.09806	1.14223
498	—	520	—	486	—	404	—	339	—	235	—	— 248
15484	4918	20402	5303	25705	5716	31421	6234	37655	6749	44404	0.09535	1.13975
532	—	470	—	509	—	435	—	369	—	233	—	— 222
16016	4856	20872	5342	26214	5642	31856	6168	38024	6613	44637	0 09289	1.13753
481	—	503	—	453	—	414	—	388	—	312	—	— 217
16497	4878	21375	5292	26667	5603	32270	6142	38412	6537	44949	0.09041	1.13536
443	—	441	—	400	—	444	—	334	—	246	—	— 205
16940	4876	21816	5251	27067	5647	32714	6032	38746	6449	45195	0.08812	1.13331
476	—	422	—	402	—	445	—	417	—	307	—	— 183
17416[3])	4822	22238[3])	5231	27469[3])	5690	33159[3])	6004	39163[3])	6339	45502[3])	0.08598	1.13148[3])
560		546		504		457		356		251		

десятичный знакъ, округляя объемы и разности пятью знаками.

чиваетъ свое тепловое расширеніе при повышеніи наружнаго давленія, между тѣмъ какъ другія жидкости (эѳиръ, спирты, ацетонъ и др.) показываютъ наоборотъ меньшее тепловое расширеніе при увеличеніи давленія. Относительное положеніе изобаръ воды, соотвѣтствующихъ различнымъ постояннымъ давленіямъ, поэтому характерно отличается отъ положеній изобаръ спирта, эѳира и др. Побѣгъ изобаръ воды отъ 0^0 до 200^0 для 1,500 и 1000 атм. изображенъ въ діаграммѣ [1]) XI. Каждая изобара отнесена къ 1 при 0^0. Изобары воды образуютъ, какъ видно, расходящійся изъ точки 0^0 пучекъ кривыхъ, которыя затѣмъ постепенно сближаются, пересѣкаются между 120 и 130^0 и наконецъ снова расходятся. Въ интервалѣ между 0^0 и приблизительно 125^0 изобары болѣе высокихъ давленій проходятъ выше изобаръ меньшихъ давленій; выше 125^0 порядокъ изобаръ обратный и соотвѣтствуетъ здѣсь расположенію изобаръ другихъ упомянутыхъ выше жидкостей, наблюдаемому уже начиная отъ 0^0. Объемы воды, бывшіе равными при 0^0 становятся снова равными около 125^0.

Въ таблицѣ № LVIII данъ сводъ изобаръ воды, подчисленныхъ уже прежде профессоромъ Г. Г. Тамманомъ по таблицѣ Amagat [2]) и провѣренныхъ впослѣдствіи

1) См. G. Tammann: Zeitschr. f. physikal. Chemie 13 (1894), p. 181.
2) Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 544.

мною. Эта таблица содержитъ, кромѣ значеній изобаръ для температуръ отъ 0° до 198° и давленій отъ 1 до 1000 атм., еще и разности (въ столбцахъ, обозначенныхъ δ), взятыя какъ между значеніями каждой изобары для послѣдовательно повышающихся температуръ, такъ и между значеніями изобаръ различныхъ давленій при одной и той-же температурѣ; для этихъ послѣднихъ разностей даны внизу таблицы ариѳметическія среднія. Какъ не трудно видѣть, эти разности между изобарами различныхъ давленій при постоянной температурѣ съ повышеніемъ давленія въ общемъ постепенно уменьшаются; онѣ превышаютъ сначала среднюю величину атмосферъ до 400 или 500, а затѣмъ становятся меньше ея. Эти отклоненія отъ средней величины состоятъ въ далеко преобладающей части изъ нѣсколькихъ единицъ пятаго десятичнаго знака, заходя только изрѣдка немного за единицу четвертаго знака; ихъ постепенное уменьшеніе нарушается однако колебаніями отъ погрѣшностей, колебаніями, которыя нерѣдко достигаютъ пяти единицъ пятаго знака. Сказанное только что не относится къ столбцу для 198°, гдѣ разности изобаръ болѣе отличаются другъ отъ друга и гораздо сильнѣе колеблются; наконецъ и разности между изобарами въ 900 и 1000 атм. обнаруживаютъ особенно значительныя погрѣшности, такъ какъ отклоненія ихъ отъ ариѳметической средней въ половинѣ случаевъ становятся внезапно опять положительными. Въ виду изложенной, сравнительно съ постепеннымъ измѣненіемъ разностей между различными изобарами, значительности колебаній этихъ разностей подъ вліяніемъ погрѣшностей, я для полученія изобаръ давленій, промежуточныхъ между данными въ таблицѣ, примѣняю далѣе всюду прямолинейную интерполяцію. Значеніями изобаръ для 90°, 100° и 198° мнѣ пользоваться не приходилось.

Въ интервалахъ отъ 5° до 100° и отъ 1 атм. до 1000 атм. измѣненію объема на 0.0₄1 соотвѣтствуетъ измѣненіе давленія отъ 8 до 1.5 атм., между-же 30° и 80° на 0.0₄1 объема приходится отъ 3 до 1.5 атмосферъ.

Если замѣнить изобару Amagat для 1 атм. изобарой Thiesen-Scheel-Diesselhorst'a [1]) отъ 10° до 30° и моей изобарой [2]) отъ 30° до 80°, то получимъ слѣдующую таблицу, о которой будетъ еще рѣчь впослѣдствіи:

Табл. № LIX.

Объемы воды при

Давленіе въ атм.	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
1	1.00014	1.00164	1.00421	1.00768	1.01194	1.01691	1.02254	1.02882
Разность для 99 атм.	29	44	52	52	51	45	40	35
100	43	208	473	820	1245	1736	2294	2917

1) Wiedemanns Ann. 60 (1887), p. 340.
2) Здѣсь стр. 34, табл. № IV.

Соотвѣтственно изложеннымъ явленіямъ тепловаго расширенія воды и другихъ жидкостей при различныхъ давленіяхъ, у растворовъ въ этихъ жидкостяхъ при постоянномъ давленіи въ 1 атм., какъ показалъ Г. Г. Тамманъ, наблюдается слѣдующее: Водные растворы расширяются сильнѣе чѣмъ вода, растворы въ другихъ жидкостяхъ слабѣе чѣмъ растворитель. Съ повышеніемъ концентраціи расширеніе водныхъ растворовъ увеличивается, такъ что кривыя расширенія водныхъ растворовъ различной концентраціи, отнесенныя къ 1 при 0^0, образуютъ расходящійся отъ 0^0 пучекъ, при чемъ кривыя высшихъ концентрацій располагаются надъ кривыми меньшихъ концентрацій; затѣмъ эти кривыя снова сближаются и пересѣкаются при температурѣ между 120^0 и 130^0; выше этой температуры побѣгъ кривыхъ слѣдовательно обратенъ предидущему и соотвѣтствуетъ расширенію растворовъ въ другихъ жидкостяхъ, какъ оно происходитъ уже начиная отъ 0^0.

Изъ сопоставленія здѣсь вкратцѣ изложеннаго о свойствахъ изобаръ жидкостей и о явленіяхъ у ихъ растворовъ Г. Г. Тамманъ приходитъ къ заключенію, что растворъ расширяется какъ чистый растворитель, находящійся подъ нѣкоторымъ давленіемъ, величина котораго зависитъ главнымъ образомъ отъ природы растворителя и раствореннаго тѣла и близко пропорціональна концентраціи раствора.

Эта связь между изобарами растворителей и тепловымъ расширеніемъ растворовъ въ нихъ ведетъ къ возможности подчисленія прироста внутренняго давленія въ растворѣ, т. е. величины ΔK: Имѣя объемы изслѣдуемаго, напр. воднаго раствора при различныхъ температурахъ, отнесеннаго къ 1 при 0^0 и 1 атмосферѣ, отискиваютъ въ таблицѣ изобаръ воды [1]) равный объемъ при той-же температурѣ; соотвѣтствующее этому объему давленіе даетъ величину $\Delta K' = \Delta K + 1$ въ атмосферахъ.

Слѣдующія ниже таблицы № LX-A, LXI-A, LXII, LXIII, LXIV-A, LXV-A и LXVI содержатъ сводъ значеній $\Delta K'$, подчисленныхъ такимъ образомъ для изслѣдованныхъ мною растворовъ.

Сводъ значеній $\Delta K'$.

№ въ первой строкѣ таблицъ даетъ номеръ раствора.

p_1 обозначаетъ граммы вещества въ 1000 гр. воды.

n обозначаетъ число граммъ-молекулъ вещества въ 1000 гр. воды.

Значенія $\Delta K'$, заключенныя въ [ ], получены по таблицѣ № LIX.

Звѣздочкой * обозначены значенія $\Delta K'$, вычисленныя по объему раствора, полученному экстраполяціей.

---

1) См. таблица № LVIII.

Табл. № LX.

Растворы KCl

A. Значенія ΔK′ въ атм., полученныя изъ теплового расширенія растворовъ.

№	1	3	4	5	6	7	8
p_1	0.738	2.974	7.842	15.124	37.734	73.602	157.535
n	0.0099	0.0399	0.1051	0.2027	0.5058	0.9866	2.1117
30°	—	—	—	—	277	498	914
40°	23 [7]	42 [29]	76 [71]	135	285	502	919
50°	23 [5]	39 [24]	80 [75]	142	291	512	931
60°	27 [5]	45 [30]	91 [89]	150	308	519	936
70°	26 [6]	48 [33]	92 [90]	162	341	551	962
80°	24 [6]	—	100 [100]	163	351	607	975

B. Исправленныя значенія ΔK′ въ атм.

0°	6	21	53	102	—
10°	6	20.8	52.5	101	266
30°	6	20.5	51.6	99	263.8
40°	6	20.4	51.1	98	262.7
60°	6	20.0	50.1	96	260.5
80°	6	19.7	49.2	94	258.3

Табл. № LXI.

Растворы K_2SO_4

A. Значенія ΔK′ въ атм., полученныя изъ теплового расширенія растворовъ.

№	9	10	11	12
p_1	2.095	7.107	17.764	35.756
n	0.0120	0.0408	0.1019	0.2051
30°	—	—	161*	289
40°	40 [26]	84 [81]	173	302
50°	36 [20]	86 [82]	176	311
60°	42 [25]	102	194	331
70°	38 [21]	113	212	369
80°	40 [26]	119*	235*	406

B. Исправленныя значенія ΔK′ въ атм.

0°	17	53	127	258
10°	16.9	52.3	125.6	256.3
30°	16.6	50.8	122.8	252.9
40°	16.5	50.1	121.4	251.2
60°	16.3	48.6	118.6	247.8
80°	16.0	47.2	115.8	244.4

Табл. № LXII.

Растворы $MgSO_4$

Значенія ΔK′ въ атм., полученныя изъ теплового расширенія растворовъ.

№	13	14	15	16	17	18
p_1	1.250	5.061	10.049	59.709	123.998	147.388
n	0.0104	0.0420	0.0843	0 4958	1.0297	1.224
30°	—	—	81* [81]	387	686	764
40°	28 [12]	56 [47]	95 [94]	390	669	746
50°	26 [9]	61 [51]	94 [92]	392	643	698
60°	32 [12]	68 [58]	102	377	592	649
70°	28 [8]	67 [58]	104	385	—	602
80°	—	70* [63]	—	375	—	555*

Табл. № LXIII.

Растворы CH_3COONa

Значенія ΔK′ въ атм., полученныя изъ теплового расширенія растворовъ.

№	19	20	21	22	23	24
p_1	0.705	3.057	7.529	35.986	76.215	163.998
n	0.0086	0.0372	0.0918	0.4386	0.9289	1.9987
30°	—	—	—	256	498	968
40°	23 [7]	45 [33]	75 [69]	268	514	982
50°	23 [5]	48 [36]	76 [71]	275	534	(1080) [1]
60°	30 [10]	57 [45]	86 [82]	299	558	(1180) [1]
70°	28 [8]	67 [58]	92 [90]	—	617	(1300) [1]
80°	24 [7]	68* [60]	91 [89]	—	707*	—

Табл. № LXIV.

Растворы LiCl

A. Значенія ΔK′ въ атм., полученныя изъ теплового расширенія растворовъ.

№	25	26	27	28	29	30
p_1	0.530	2.123	5.358	24.245	52.028	108.312
n	0.0125	0.0500	0.1261	0.5707	1.2248	2.5497
30°	—	—	—	134*	244*	383*
40°	21 [9]	29 [14]	43 [31]	130	221	320
50°	18 [—1]	28 [11]	42 [28]	110	176	241
60°	25 [3]	35 [16]	40 [23]	91 [89]	131	144
70°	18 [—4]	30 [11]	28 [8]	53 [41]	44	<1
80°	15 [—5]	24 [7]	6 [—16]	<1	<1	<1

1) По приблизительному подсчету, такъ какъ таблицы Amagat для температуръ выше 40° простираются только до 1000 атм.

B. Исправленныя значенія $\Delta K'$ въ атм.

№	25	26	27	28	29	30
p_1	0.530	2.123	5.358	24.245	52.028	108.312
n	0 0125	0.0500	0 1261	0.5707	1.2248	2 5497
0°	4	13	32	147	324	—
10°	4	13	возра-	147.3	326.9	497
30°	4	13	стаетъ	149.1	334.8	510.5
40°	4	13	понемногу	150.6	339.8	521.0
60°	4	13	до	154.8	351.9	549.5
80°	4	13	35.4	160.6	366.8	588.0

Табл. № LXV.

Растворы тростниковаго сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$

A. Значенія $\Delta K'$ въ атм., полученныя изъ теплового расширенія растворовъ.

№	31	32	33	34	35
p_1	3.41	14 09	33.73	70 38	395.7
n	0.0100	0.0412	0.0986	0.206	1.157
30°	—	—	—	171*	752*
40°	28 [12]	54 [45]	103	187	784
50°	26 [9]	56 [46]	109	193	794
60°	32 [12]	62 [52]	124	212	814
70°	34 [16]	73 [65]	138	237	875
80°	40 [26]	70 [63]	146	259	939

B. Исправленныя значенія $\Delta K'$ въ атм.

0°	7	29	68	143	—
10°	6.9	28.6	67.1	141.5	749
30°	6.7	27.9	65.2	138.5	745.2
40°	6.6	27.5	64.2	137.0	743.3
60°	6.3	26.7	62.4	134.0	739.5
80°	6.1	26.0	60.5	131.0	735.7

Табл. № LXVI.

Растворы мочевины $CO(NH_2)_2$

Значенія $\Delta K'$ въ атм., полученныя изъ теплового расширенія растворовъ.

№	40	39	38	37	36
p_1	—	5.7	10.954	60.0	125.1
n	0.01	0.095	0.182	1.00	2.08
30°	—	—	—	410*	814*
40°	23 [7]	65 [58]	108	447	900
50°	23 [5]	70 [63]	116	484	985
60°	33 [14]	91 [89]	140	548	(1110)[1])
70°	38 [21]	102	166	643	(1300)[1])
80°	35 [21]	118	195	802	—

По приблизительному подсчету, такъ какъ таблицы Amagat для температуръ выше 40° простираются только до 1000 атм.

Зависимость ΔK отъ температуры.

Оставляя пока въ сторонѣ въ таблицахъ № LX до LXVI какъ значенія ΔK', исчисленныя по таблицѣ № LIX и заключенныя въ угловатыя скобки, такъ и части этихъ таблицъ, обозначенныя буквой B, а разсматривая только значенія, исчисленныя по изобарамъ Amagat, мы видимъ, что ΔK', а слѣдовательно и ΔK, для каждаго раствора при различныхъ температурахъ не постоянны, а съ повышеніемъ температуры увеличиваются у растворовъ KCl, K_2SO_4, CH_3COONa, сахара, мочевины и низшихъ концентрацій $MgSO_4$, наоборотъ уменьшаются у растворовъ LiCl и высшихъ концентрацій $MgSO_4$. Только у очень разбавленныхъ растворовъ (n около 0.01) поименованныхъ веществъ ΔK является близко постояннымъ, показывая лишь колебанія въ ту и другую сторону около нѣкоторой средней величины. Такое-же измѣненіе ΔK съ температурой я наблюдалъ у всѣхъ ΔK, которыя мнѣ пришлось подчислить для многихъ растворовъ, тепловое расширеніе которыхъ было опредѣлено другими авторами (Forch, Lannoy), такъ что ΔK оказывается всюду болѣе или менѣе зависящимъ отъ температуры.

Г. Г. Тамманъ, прослѣдивъ величину ΔK въ водныхъ растворахъ на наличномъ тогда матеріалѣ при температурахъ ниже 30^0 и найдя ее тамъ близко постоянной, высказываетъ при этомъ то мнѣніе, что это постоянство только видимое по причинѣ малаго измѣненія ΔK при низкихъ температурахъ, и что при высшихъ температурахъ нужно ожидать вслѣдствіе возрастающей зависимости ΔK отъ температуры значительныхъ уклоненій объемныхъ кривыхъ растворовъ отъ той изобары, съ которой онѣ совпадаютъ при низшихъ температурахъ [1]).

Спрашивается, каковъ будетъ побѣгъ кривой расширенія раствора относительно изобаръ воды въ томъ случаѣ, если ΔK будетъ измѣняться съ температурой, а слѣдовательно и кривая раствора не можетъ совпасть во всемъ своемъ побѣгѣ съ первоначальной изобарой воды. Діаграмма [2]) XII даетъ схематическое изображеніе наблюдаемыхъ въ этомъ случаѣ явленій. Въ ней непрерывными линіями отмѣчены четыре изобары воды въ α, β, γ и δ атм. между 0 и 100^0 (стало быть $\delta > \gamma > \beta > \alpha$), а прерывистыми линіями побѣгъ объемныхъ кривыхъ OAC и OAB двухъ растворовъ. Если ΔK съ повышеніемъ температуры уменьшится, то очевидно должно произойти соотвѣтственное увеличеніе объема раствора, и слѣдовательно объемная кривая раствора уклонится отъ изобары въ β атм., съ которой она совпадала при низшихъ температурахъ, къ изобарамъ высшихъ давленій, какъ это изображаетъ кривая AC. Наоборотъ, если ΔK съ повышеніемъ температуры увеличится, то вслѣдствіе уменьшенія объема раствора кривая расширенія раствора перейдетъ къ изобарѣ низшаго давленія, что соотвѣтствуетъ побѣгу

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie XIII (1894), p. 180—181.
2) ib. XVIII (1895), p. 633.

кривой AB. Подчисляя стало быть по таблицѣ изобаръ № LVIII ΔK въ растворахъ, мы въ этихъ случаяхъ будемъ получать увеличеніе ΔK тамъ, гдѣ оно въ дѣйствительности уменьшается и наоборотъ. Такимъ образомъ обнаруживающееся въ таблицахъ № LX до LXVI измѣненіе значеній ΔK съ температурой указываетъ только вообще на этотъ фактъ, не давая дѣйствительнаго измѣненія ΔK. Тамъ, гдѣ ΔK особенно сильно увеличивается съ повышеніемъ температуры, могутъ, какъ видно изъ таблицы для LiCl № LXIV, получиться такимъ путемъ даже отрицательныя ΔK.

Строго говоря мы будемъ слѣдовательно получать, разъ ΔK измѣняется съ температурой, при всѣхъ температурахъ выше 0^0 тѣ изобары, съ которыми при каждой данной температурѣ происходятъ пересѣченія объемной кривой; поэтому и въ интервалахъ отъ 0^0 градусовъ до 10, 20 или 30 эта объемная кривая не будетъ вообще совпадать съ какой-нибудь опредѣленной изобарой, отклоняясь отъ нея затѣмъ при выше лежащихъ температурахъ, какъ это принимаетъ въ первомъ приближеніи Г. Г. Тамманъ и соотвѣтствуетъ изображенію въ діаграммѣ XII. Уклоненія отъ предполагаемаго совпаденія будутъ конечно тѣмъ меньше, чѣмъ меньше измѣненіе ΔK съ температурой и ниже температура, но во всякомъ случаѣ, опредѣляя величину ΔK изъ тепловаго расширенія растворовъ, нужно имѣть въ виду и при температурахъ въ 10, 20 и особенно 30^0 эту погрѣшность. Сказанное иллюстрируется діаграммой XIII, въ которой въ преувеличенномъ видѣ дана часть четырехъ изобаръ воды (α, β, γ, δ) и побѣгъ ORPSQ, объемной кривой раствора. Въ точкѣ P, соотвѣтствующей напр. 10^0, объемная кривая пересѣкаетъ изобару β, слѣдовательно мы получаемъ здѣсь для ΔK значеніе $= \beta$ атм.; на самомъ-же дѣлѣ, какъ это ясно изъ предидущаго и видно на рисункѣ, ΔK должно имѣть здѣсь и также въ точкѣ S значенія меньшія α атм.

Для подчисленія дѣйствительнаго измѣненія ΔK при повышеніи температуры Г. Г. Тамманъ [1]) даетъ слѣдующій путь: Если даны кривая расширенія раствора и та изобара воды, съ которой при нѣкоторой низшей температурѣ t_1 эта кривая раствора совпадаетъ, а при дальнѣйшемъ побѣгѣ отъ нея уклоняется, пересѣкая при температурѣ t_2 другую изобару воды (высшаго или низшаго давленія), то, вычитая объемъ воды, даваемый первой изобарой ея при t_2^0, изъ объема раствора при той-же температурѣ, мы находимъ, насколько измѣнился объемъ раствора вслѣдствіе искомаго измѣненія ΔK въ растворѣ; пусть эта разность объемовъ $= \pm \rho$ (см. діагр. XII). Раздѣливъ ρ на коэфф. сжатія раствора μ_m, средній какъ для интервала температуры t_2—t_1, такъ и для интервала измѣненія давленія, мы получаемъ измѣненіе давленія въ растворѣ при измѣненіи температуры отъ t_1 до t_2:

$$\Delta K_{t_1} - \Delta K_{t_2} = \pm \frac{\rho}{\mu_m} \qquad (1a)$$

$$\text{или} \quad \frac{d\,\Delta K}{dt} = \pm \frac{1}{\mu} \frac{d\rho}{dt} \qquad (1b)$$

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie XIII (1894), p. 181 и XVIII (1895), p. 634.

По этой формулѣ будетъ ниже произведено подчисленіе измѣненій ΔK въ зависимости отъ температуры для изслѣдованныхъ растворовъ. Предварительно необходимо еще установить величины ΔK моихъ растворовъ при 0^0 или 10^0 и коэффиціенты сжатія этихъ растворовъ.

Подчисленіе ΔK изъ приниженія температуры максимальной плотности растворовъ.

Добытый мною матеріалъ даетъ возможность вести исчисленіе измѣненія ΔK съ температурой только въ предѣлахъ отъ 30^0 до 80^0. Для уменьшенія вліянія погрѣшностей въ объемахъ было однако желательно по возможности расширить этотъ интервалъ температуры, исходя напр. отъ 0^0; а для этого необходимо было установить значенія ΔK для моихъ растворовъ при 0^0 или по крайней мѣрѣ при температурѣ близкой къ 0^0. Такое подчисленіе возможно на основаніи слюдующей закономѣрности Г. Г. Таммана [1]), представляющей опять частный случай уже приведенной выше общей закономѣрности о термодинамической поверхности растворовъ и растворителей и касающейся приниженія температуры максимальной плотности воды и ея растворовъ.

Соотвѣтственно тому явленію, что температура максимальной плотности воды ($t_{d_{max}}$) принижается при повышеніи наружнаго давленія на воду, происходитъ и приниженіе этой температуры при раствореніи въ водѣ различныхъ веществъ. Зная соотношеніе между давленіемъ и приниженіемъ $t_{d_{max.}}$ для воды изъ измѣреній Amagat [2]) и опредѣливъ приниженіе этой $t_{d_{max.}}$ для даннаго раствора, возможно слѣдовательно узнать приростъ внутренняго давленія въ этомъ растворѣ, т. е. ΔK. Г. Г. Тамманъ даетъ слѣдующее выраженіе [3]):

$$\Delta K' = (t_{d_{max.}} - t_{d_{max.}}') \, 38 + 20, \qquad (2)$$

гдѣ $t_{d_{max.}}$ обозначаетъ температуру максимальной плотности воды при давленіи $= 1$ атм., а $t_{d_{max.}}'$ температуру максимальной плотности раствора при томъ-же давленіи. Даваемыя этимъ выраженіемъ значенія для $\Delta K'$ относятся къ температурамъ очень близкимъ къ 0^0 и могутъ быть безъ замѣтной погрѣшности приняты относящимися къ 0^0.

Для растворовъ KCl, LiCl и тростниковаго сахара имѣются точныя опредѣленія температуры максимальной плотности de Coppet, а для растворовъ K_2SO_4 опредѣленія Despretz; для другихъ изслѣдованныхъ мною растворовъ такихъ опредѣленій нѣтъ. Подчисливъ значенія $\Delta K'$ по формулѣ (2) для концентрацій растворовъ, данныхъ названными авторами, я прямолинейно интерполировалъ значенія $\Delta K'$ для концентрацій моихъ растворовъ на основаніи того, что ΔK близко про-

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie XI (1893), p. 678 и XIII (1894), p. 179.
2) Annales de chimie et phys. (VI) 29 (1893), p. 559.
3) Zeitschr, f. physikal. Chemie XIII (1894), p. 179. У автора въ формулѣ стоитъ ΔK, которое я замѣнилъ $\Delta K'$; причина этого будетъ дана ниже.

порціональны концентраціи [1]). Здѣсь встрѣтилось однако затрудненіе, которое повело къ измѣненію приведенной формулы (2) и къ замѣнѣ изобары Amagat для 1 атм. моей изобарой для того-же давленія [2]). Для примѣра привожу слѣдующее:

По даннымъ de Coppet [3]) мы имѣемъ для растворовъ KCl, содержащихъ n граммъ-молекулъ соли въ 1000 граммахъ воды, слѣдующія приниженія температуры максимальной плотности ($t_{d_{max.}} - t_{d_{max.}}'$) и слѣдовательно значенія $\Delta K'$ при 0^0:

n	($t_{d_{max.}} - t_{d_{max.}}'$)	$\Delta K' = 38\,(t_{d_{max.}} - t_{d_{max.}}') + 20$
0.0095	0.13^0	25 атм.
0.0302	0.35^0	33 „
0.1024	1.21^0	66 „
0·1997	2.35^0	109 „
0.2965	3.42^0	150 „
0.4113	4.69^0	198 „

Изъ этихъ значеній $\Delta K'$ были получены прямолинейной интерполяціей $\Delta K'$ для изслѣдованныхъ мною растворовъ KCl № 1, 3, 4 и 5 при 0^0

№	n	$\Delta K'$	откуда ΔK
1.	0.0099	25 атм.	24 атм.
3.	0.0399	37 „	36 „
4.	0.1051	67 „	66 „
5.	0.2027	110 „	109 „

Такимъ-же образомъ были получены изъ данныхъ de Coppet [4]) значенія ΔK при 0^0 для моихъ растворовъ сахара:

№	n	ΔK
31	0.0100	24 атм.
32	0.0412	45 „
33	0.0986	79 „
34	0.206	146 „

Сопоставляя теперь отношенія между концентраціями отдѣльныхъ растворовъ $\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$ съ отношеніями между значеніями ихъ ΔK (обозначены черезъ $\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$), мы получаемъ двѣ слѣдующія таблицы, въ которыхъ, кромѣ отношеній только что подчисленныхъ ΔK при 0^0, даны еще отношенія ΔK при 40^0, значенія которыхъ взяты изъ таблицъ № LX-A и LXV-A:

---

1) См. здѣсь стр. 89.
2) См. таблицу № LIX.
3) Comptes rend. 128 (1899), p. 1559.
4) Annales de chimie et phys. (VII) 3 (1894), p. 268.

Растворы KCl.

№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ при 0°	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ при 40°
3/1	4.03	$\frac{36}{24}=1.50$	$\frac{41}{22}=1.87$
4/3	2.63	$\frac{66}{36}=1.83$	$\frac{75}{41}=1.83$
5/4	1.93	$\frac{109}{66}=1.65$	$\frac{134}{75}=1.79$
6/5	2.49		$\frac{284}{134}=2.12$

Растворы трост. сахара.

№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ при 0°	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ при 40°
32/31	4.12	$\frac{45}{24}=1.87$	$\frac{53}{27}=1.96$
33/32	2.39	$\frac{79}{45}=1.76$	$\frac{102}{53}=1.92$
34/33	2.09	$\frac{146}{79}=1.85$	$\frac{186}{102}=1.82$
35/34	5.61		$\frac{783}{186}=4.21$

Изъ приведенной таблицы (для другихъ растворовъ получаются значенія того-же характера) видно, что наиболѣе удаляются отъ пропорціональности между концентраціей и ΔK какъ разъ самые разбавленные растворы, и что съ повышеніемъ концентраціи отношеніе между ΔK и n все болѣе приближается къ пропорціональности; но нужно бы было ожидать обратнаго этому, особенно въ ряду значеній ΔK, полученныхъ на основаніи приниженія температуры максимальной плотности растворовъ, такъ какъ эти приниженія для разбавленныхъ растворовъ уже сами по себѣ близко пропорціональны концентраціи раствора. Но если обратить вниманіе на формулу (2) на стр. 95:

$$\Delta K' = (t_{d_{max.}} - t_{d_{max.}}') \; 38 + 20,$$

то ясно, что, хотя приниженіе $(t_{d_{max.}} - t_{d_{max.}}')$ и пропорціонально концентраціи растворовъ, вычисленное по ней $\Delta K'$ уже не можетъ быть пропорціональнымъ концентраціи, и причиной этому является членъ $+20$; ясно далѣе, что съ увеличеніемъ значенія ΔK вліяніе члена $+20$ въ смыслѣ нарушенія пропорціональности должно уменьшаться. Авторъ не говоритъ, какъ получена имъ эта формула, но если сопоставить ΔK, подчисленныя по этой формулѣ, съ ΔK, полученными по изобарамъ Amagat, то нетрудно видѣть, что послѣдній членъ формулы (2) необходимъ для того, чтобы согласовать результаты подчисленія значеній ΔK тѣмъ и другимъ путемъ. Это обстоятельство заставило меня также полагать, что формула (2) даетъ значенія $\Delta K'$ а не ΔK.

На основаніи своихъ измѣреній приниженія температуры максимальной плотности воды подъ вліяніемъ давленія Amagat [1]) вывелъ среднее приниженіе при увеличеніи давленія на 1 атм. $= 0.0235^0$; стало быть

$$\frac{\Delta t_{d_{max.}}}{\Delta p} = 0.0235^0,$$

1) Annales de chimie et phys. (VI) 29 (1893), p. 570. Наблюденія простираются до $t_{d_{max.}} = +0.6^0$ при 144.9 атм.

откуда, полагая $\Delta t_{d_{max.}} = 1$, получаемъ давленіе, требущееся для приниженія температуры максимальной плотности воды на 1^0:

$$\Delta p = \frac{1}{0.0235} = 42.55 \text{ атм.};$$

поэтому выраженіе для ΔK получитъ слѣдующій видъ:

$$\Delta K = 42.5\,(t_{d_{max.}} - t_{d_{max.}}'), \qquad (3)$$

а $\Delta K' = \Delta K + 1$. Очевидно, что это выраженіе (3) даетъ значенія для ΔK, пропорціональныя концентраціи растворовъ на столько-же, на сколько процорціонально ей приниженіе температуры максимальной плотности растворовъ [1]); послѣдняя пропорціональность дѣйствительно близко соблюдена для разбавленныхъ растворовъ, что показываютъ измѣренія de Coppet [2]).

Для сравненія получающихся теперь соотношеній между концентраціями и соотвѣтствующими ΔK, если послѣдніе взяты по формулѣ (3), съ приведенными соотношеніями на предидущей страницѣ могутъ служить двѣ слѣдующія таблицы для тѣхъ-же растворовъ KCl и сахара.

Растворы KCl.

№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ при 0^0
3/1	4.03	4.00
4/3	2.63	2.60
5/4	1.93	1.94

Растворы тростн. сахара.

№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ при 0^0
32/31	4.12	4.67
33/32	2.39	2.39
34/33	2.09	2.12

На основаніи изложеннаго значенія ΔK при 0^0 для растворовъ KCl, K_2SO_4, LiCl и тростн. сахара были подчислены по формулѣ (3) путемъ, описаннымъ уже на стр. 95.

Весьма тщательныя измѣренія de Coppet содержатъ погрѣшности, рѣдко превышающія, какъ это видно изъ его таблицъ, 0.02^0, колеблющіяся же обыкновенно около 0.01^0; а погрѣшиость въ приниженіи $t_{d_{max.}}$ въ 0.023 соотвѣтствуетъ 1 атм. въ ΔK. Наконецъ погрѣшности вслѣдствіе прямолинейной интерполяціи значеній ΔK для концентрацій моихъ растворовъ превышаютъ рѣдко 0.5 атм., потомучто отклоненія моихъ концентрацій отъ концентрацій de Coppet были невелики. Полученныя такимъ образомъ значенія ΔK при 0^0 сопровождаются стало быть погрѣшностями едва-ли превышающими 2 атмосферы. Менѣе точны старшія наблюденія Despretz, больше и предѣлы интерполяціи, поэтому здѣсь нужно допустить возможность нѣсколько бóльшихъ погрѣшностей въ полученныхъ значеніяхъ ΔK.

---

1) Правило Despretz; Annales de chimie et phys. 70 (1839), p. 49.
2) См. напр. Comptes rend. 128 (1899), p. 1559; 131 (1900), p. 178; 132 (1901), p. 1218; 134 (1902), p. 1208.

Подчисленіе ΔK при 10° изъ теплового расширенія растворовъ.

Для тѣхъ растворовъ, для которыхъ наблюденій температуры максимальной плотности не имѣется, возможно расширить интервалъ температуръ для ΔK, пользуясь наблюденіями другихъ авторовъ надъ тепловымъ расширеніемъ растворовъ при температурахъ 0° до 30° или 40°. Подчисливъ соотвѣтствующія ΔK этихъ растворовъ посредствомъ изобаръ Amagat напр. для 10°, интерполируютъ прямолинейно величину ΔK для концентраціи искомаго раствора[1]).

Мы однако уже видѣли (стр. 97), что ΔK, полученныя изъ изобаръ Amagat, въ случаѣ болѣе разбавленныхъ растворовъ совсѣмъ не отвѣчаютъ пропорціональности между ΔK и концентраціей, между тѣмъ какъ болѣе концентрированные растворы уже ближе исполняютъ эту пропорціональность; и здѣсь слѣдовательно значенія ΔK нѣсколько велики. Если-же замѣнить въ таблицѣ изобаръ № LVIII изобару Amagat для одной атмосферы изобарой Thiesen-Scheel-Diesselhorst'a и моей для того-же давленія, т. е. подчислять ΔK по таблицѣ № LIX, то получаются меньшія значенія для ΔK, которыя близки къ значеніямъ, полученнымъ по формулѣ (3) изъ приниженія $t_{d_{max.}}$, но сильно отличаются отъ значеній для ΔK, полученныхъ изъ приниженія $t_{d_{max.}}$ по формулѣ (2) или по неизмѣненной таблицѣ изобаръ Amagat № LVIII, какъ это можно видѣть изъ слѣдующаго сопоставленія:

Табл. № LXVII.

Растворы KCl	I 0°	II 40°	II 50°	III 0°	IV 40°	IV 50°
№ 1 ΔK =	5	6	4	24	22	22
№ 3 „	20	28	23	36	41	38
№ 4 „	52	70	74	66	75	79
№ 5 „	101	—	—	109	134	141
Растворы LiCl						
			60°			
№ 25 ΔK =	3	8	2	21	20	17
			50°			
№ 26 „	12	13	10	29	28	27
№ 27 „	31	30	27	46	42	41
№ 28 „	146	—	—	150	129	110
					30°	40°
№ 29 „	323	—	—	308	243	220
Растворы K_2SO_4						
№ 9 ΔK =	16	25	19	34	39	35
№ 10 „	52	80	81	66	83	85
					30°	40°
№ 11 „	126	—	—	131	160	172
№ 12 „	257	—	—	250	288	301
Растворы $C_{12}H_{22}O_{11}$						
№ 31 ΔK =	6	11	8	24	27	25
№ 32 „	28	44	45	45	53	55
№ 33 „	67	—	—	79	102	108
					30°	40°
№ 34 „	142	—	—	146	170	186

Столбецъ I содержитъ значенія ΔK по форм. (3): $\Delta K = 42.5\ (t_{d_{max.}} - t_{d_{max.}}')$
„ II „ „ „ „ табл. изобаръ № LIX
„ III „ „ „ „ форм. (2) $\Delta K = 38\ (t_{d_{max.}} - t_{d_{max.}}') + 20$
„ IV „ „ „ „ неизмѣненной табл. изобаръ Amagat № LVIII.

---

1) См. Zeitschr. f. physikal. Chemie XIII (1894). p. 180.

Въ этой таблицѣ № LXVII даны правда значенія ΔK, относящіяся отчасти къ различнымъ температурамъ, но сравненіе ихъ все-же возможно, потому что измѣненія ΔK съ температурой при низкихъ температурахъ (градусовъ до 40) и разбавленныхъ растворахъ очень не велики въ сравненіи съ измѣненіями значеній ΔK, происходящими отъ изложеннаго различія въ подчисленіи ихъ. Что согласіе между значеніями ΔK въ I и II столбцахъ съ повышеніемъ ΔK нѣсколько уменьшается, вытекаетъ изъ того обстоятельства, что погрѣшности изобары въ 100 атм. тѣмъ замѣтнѣе, чѣмъ ближе значеніе ΔK къ 100 атм. На значеніяхъ для ΔK въ столбцѣ II отзываются еще и всѣ погрѣшности въ объемахъ растворовъ, о вліяніи которыхъ на ΔK уже было сказано на стр. 88.

Эти меньшія значенія для $\Delta K'$, получающіяся при помощи таблицы № LIX, даны уже въ сводѣ значеній $\Delta K'$ (№ LX до LXVI) заключенными въ угловатыя скобки [ ]. Соотвѣтствующія имъ значенія ΔK оказываются и для болѣе разбавленныхъ растворовъ, въ противоположность значеніямъ ΔK изъ неизмѣненной таблицы изобаръ Amagat № LVIII, близко пропорціональными концентраціи, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы № LXVIII, въ которой въ столбцѣ подъ $\left[\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}\right]$ даны отношенія меньшихъ значеніи ΔK изъ таблицы № LIX, а въ столбцѣ, обозначенномъ $\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ Am., отношенія значеній ΔK, полученныхъ по неизмѣненной таблицѣ изобаръ Amagat № LVIII. Остальныя обозначенія понятны изъ предидущаго. ΔK взяты за немногими исключеніями, которые указываются, при 40⁰.

Табл. № LXVIII.

Растворы $MgSO_4$.

№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	$\left[\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}\right]$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ Am.
14/13	4.04	4.18	2.04
15/14	2.01	2.02	1.71
16/15	5.88	—	4.82 при 30⁰
17/16	2.08	—	1.77 при 30⁰
18/17	1.19	—	1.11 при 30⁰

Растворы K_2SO_4.

№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	$\left[\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}\right]$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ Am.
10/9	3.40	3.20	2.13
11/10	2.50	2.15	2.07
12/11	2.01	—	1.75

Растворы CH_3COONa.

№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	$\left[\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}\right]$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ Am.
20/19	4.33	5.33	2.00
21/20	2.47	2.12	1.68
22/21	4.78	—	3.61
23/22	2.12	—	1.92
24/25	2.15	—	1.91

Растворы $CO(NH_2)_2$.

№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	$\left[\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}\right]$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ Am.
39/40	9.50	9.50	2.91
38/39	1.92	1.88	1.67
37/38	5.49	—	4.17
36/37	2.08	—	2.01

На основаніи изложеннаго я пользовался при всѣхъ послѣдующихъ подчисленіяхъ значеній ΔK при 10⁰, если это ΔK не превышало 100 атм., исключительно таблицей № LIX съ исправленной изобарой для 1 атм.

Ясно однако, что подчисленныя такимъ образомъ ΔK для 10^0 менѣе точны, чѣмъ ΔK изъ приниженія $t_{d_{max.}}$ растворовъ, потому что погрѣшности въ объемахъ растворовъ, данныхъ различными авторами, составляютъ при этой температурѣ одну или нѣсколько единицъ пятаго знака; а погрѣшность въ 1 пятаго знака въ объемѣ обусловливаетъ въ ΔK погрѣшности отъ 3 до 6 атмосферъ при 10^0 и въ интервалѣ давленія отъ 1 до 900 атм. Кромѣ того объемъ раствора ниже 10^0 можетъ соотвѣтствовать и иной изобарѣ, замѣтно различной отъ найденной при 10^0, гдѣ слѣдовательно происходитъ только пересѣченіе изобары съ объемной кривой, а ниже 10^0 обѣ замѣтно не совпадаютъ; стало быть, какъ мы уже видѣли, и полученное ΔK обладаетъ еще погрѣшностію. Возможенъ конечно нечастый случай компенсаціи этихъ погрѣшностей.

Наконецъ для растворовъ, для которыхъ не имѣлось ни наблюденій $t_{d_{max.}}$, ни данныхъ теплового расширенія ниже 30^0, измѣненіе ΔK съ температурой подчислялось только въ интервалѣ отъ 30^0 или 40^0 до 80^0, при чемъ опять въ предѣлахъ давленія отъ 1 до 100 атм. какъ ΔK такъ и объемы изобаръ воды брались по исправленной таблицѣ изобаръ № LIX.

Коэффиціенты сжатія растворовъ.

Существующія въ литературѣ опредѣленія коэффиціентовъ сжатія растворовъ [1]) не соотвѣтствовали отчасти тѣмъ растворамъ и концентраціямъ, которые я наблюдалъ, отчасти интервалу моихъ температуръ и давленій. Я былъ поэтому принужденъ подчислять эти коэффиціенты по найденнымъ для моихъ растворовъ ΔK. Разсматривая опять растворъ какъ чистую воду подъ нѣкоторымъ давленіемъ, соотвѣтствующимъ величинѣ ΔK раствора [2]), я воспользовался таблицей Amagat [3]), дающей для воды значенія $\mu = \frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta p}$, среднія для каждыхъ ста атмосферъ, въ предѣлахъ отъ 1 до 1000 атм. и отъ 0^0 до 198^0.

Какъ выше уже было изложено, для подчисленій необходимо было имѣть значенія μ среднія для разсматриваемаго интервала температуры и давленія.

---

1) Werheim; Annales de chimie et phys. (3) 23 (1848), p. 473. — Grassi; ib. (3) 31 (1851), p. 437. — Amary et Descamps; Compt. rend. 68 (1869), p. 1564. — Tait; Jahresberichte über die Fortschritte d. Chemie für 1885, p. 108 und für 1889, p. 164. — Pagliani e Palazzo; ib. für 1885, p. 107. — Pagliani; Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 9 (1885), p. 240. — Röntgen und Schneider; Wiedemanns Ann. 29 (1886), p. 165 und 31 (1887), p. 1000. — Braun; Sitzungsber. d. Münchener Acad., math.-phys. Classe, 1886, p. 209. — Schumann; Wiedemanns Ann. 31 (1887), p. 36. — Drecker; ib. 34 (1888), p. 967. — Dietrici; ib. 50 (1893), p. 47. — Gilbault; Zeitschr. f. physikal. Chemie 24 (1897), p. 385.

2) G. Tammonu; Zeitschr. f. physikal. Chemie 13 (1894), p. 186.

3) Annales de chimie et phys. (VI) 29 (1893), p. 548; Tableau № 66. Два нехватающихъ въ этой таблицѣ Amagat значенія μ были подставлены мною на основаніи разностей этой таблицы: для 1—100 атм. $= 0.0_4472$ и для 100—200 атм. $= 0.0_4453$.

Интервалъ температуры былъ непосредственно извѣстенъ; не такъ интервалъ давленія. Величины $\Delta K'$ въ таблицахъ № LX до LXVI не даютъ вѣдь дѣйствительнаго давленія, а уклоняются отъ него, особенно при высшихъ температурахъ, отчасти на 100 и болѣе атмосферъ. Установивъ поэтому истинную величину ΔK при низшей исходной температурѣ, я подчислялъ предварительно при помощи неправильнаго, соотвѣтствующаго видимому по таблицамъ № LX до LXVI измѣненію этого ΔK, приблизительное значеніе μ; это послѣднее служило затѣмъ для установки предѣловъ дѣйствительнаго измѣненія ΔK съ температурой, а тѣмъ и интервала давленія, въ которомъ приходилось взять значеніе μ. Этотъ способъ подчисленія вполнѣ достаточенъ для настоящей цѣли, такъ какъ измѣненія μ вообще не велики и мало отзываются на среднихъ μ для разсматриваемаго интервала температуры.

Для каждаго раствора были такимъ образомъ составлены таблицы значеній μ. Для примѣра привожу такую таблицу значеній μ для растворовъ LiCl:

№ раствора	25	26	27	28	29	30
Видимое измѣненіе $\Delta K'$ съ темп. по табл. № LXIV-A въ атм.	9 до —5	14 до 7	31 до —16	134 до — 38	244 до <1	383 до <1
Приблиз. предѣлъ дѣйствит. измѣненія $\Delta K'$ съ темп. въ атм.	4 до 4	13 до 13	32 до 35	147 до 161	324 до 364	497 до 590
Интервалъ давленія, въ которомъ должно взять μ по табл. Amagat[1])	1 до 100			100 до 200	300 до 400	500 до 600

Получаемъ поэтому на основаніи таблицы Amagat[1]) слѣдующую таблицу для μ растворовъ LiCl:

	№ 25—27	№ 28	№ 29	№ 30
0^0	0.0_4511	0.0_4492	0.0_4466	0.0_4438
10	483	461	441	418
30	460	436	413	392
40	449	429	407	385
50	449	425	402	390
60	455	427	406	388
70	462	439	406	391
80	(472)	(453)	422	399

1) Annales de chimie et phys. (VI) 29 (1893), p. 548.

При дальнѣйшихъ подчисленіяхъ я бралъ по такимъ таблицамъ значенія μ, среднія между значеніями крайнихъ температуръ разсматриваемаго интервала; эти μ обозначены далѣе черезъ μ_m.

Подчисленіе и сводъ значеній $\Delta\Delta K$ и $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$.

Для подчисленій представимъ формулу (1*a*) (стр. 94) въ слѣдующемъ видѣ:

$$\mp \frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} = \pm \frac{1}{\mu_m} \frac{\rho}{\Delta t}$$

Вмѣсто описанія способа подчисленій привожу какъ примѣръ растворъ KCl № 4. Для этого раствора было найдено значеніе $\Delta K'$ при $0^0 = 53$ атм.

Температуры:	40^0	50^0	60^0	70^0	80^0
Наблюденные объемы раствора:	1.00805	1.01232	1.01731	1.02290	1.02917
Изобара воды для $\Delta K' =$ 53 атм.:	795	1221	1715	2275	2900
Разности объемовъ $\rho = +$	10	11	16	15	17

	0^0—40^0	0^0—50^0	0^0—60^0	0^0—70^0	0^0—80^0	
Значенія μ_m:	0.0_4480	480	483	486	491	
$+\frac{\rho}{\mu_m} = -\Delta\Delta K$:	— 2.08	— 2.29	— 3.31	— 3.09	— 3.46	атм.
$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$:	— 0.052	— 0.046	— 0.055	— 0.044	— 0.043	атм.

Ниже слѣдуетъ сводъ подчисленныхъ показаннымъ образомъ для изслѣдованныхъ мною водныхъ растворовъ измѣненій ΔK съ повышеніемъ температуры ($\Delta\Delta K$) и измѣненій ΔK съ повышеніемъ температуры на 1^0 $\left(\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}\right)$ въ указанныхъ предѣлахъ температуры. Въ столбцѣ подъ № данъ номеръ раствора, а подъ n концентрація его въ граммъ-молекулахъ на 1000 гр. воды. Далѣе даны значеніе $\Delta K'$ въ атм. и температура (ϑ^0), при которыхъ изобара воды совпадаетъ съ объемной кривой раствора. Интервалъ температуры разумѣется отъ значенія ея подъ ϑ до 30^0, 40^0 и т. д. въ соотвѣтствующихъ столбцахъ. Римскія цифры въ скобкахъ, стоящія въ послѣднемъ столбцѣ, указываютъ на примѣчанія внизу каждой таблицы.

Табл. № LXIX.

Растворы KCl

№	n	ΔK′	ϑ°		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Среднее $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	Какъ получено ΔK′. — Наблюдатель
3	0.0399	21	0°	ΔΔK	—	—1.04	—0.42	—0.83	—1.03	—	—	Изъ $t_{d\,max.}$ (II). L. C de Coppet [1])
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.026	—0.008	—0.014	—0.015	—	—0.016	
4	0.1051	53	0°	ΔΔK	—	—2.08	—2.29	—3.31	—3.09	—3.46	—	Изъ $t_{d\,max.}$ (II). L. C. de Coppet [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.052	—0.046	—0.055	—0.044	—0.043	—0.048	
		71	40°	ΔΔK	—	—	—0.44	—1.77	—1.76	—2.17	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—	—0.044	—0.088	—0.059	—0.054	—0.061	
5	0.2027	102	0°	ΔΔK	—	—4.56	—5.68	—6.53	—6.88	—5.51	—	Изъ $t_{d\,max.}$ (II). L. C. de Coppet [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.11	—0.11	—0.11	—0.10	—0.07	—0.10	
		135	40°	ΔΔK	—	—	—0.93	—2.1	—3.4	—2.7	—	Изъ теплов. расширенія. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—	—0.093	—0.10	—0.11	—0.068	—0.093	
6	0.5058	266	10°	ΔΔK	—1.4	—3.0	—3.7	—6.2	—10.0	—9.9	—	Изъ теплов. расширенія. J. Drecker. (I)
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—0.070	—0.10	—0.092	—0.12	—0.17	—0.14	—0.11	
		277	30°	ΔΔK	—	—1.2	—2.1	—4.8	—9.0	—9.1	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.12	—0.10	—0.16	—0.22	—0.18	—0.16	
7	0.9866	498	30°	ΔΔK	—	—0.49	—1.74	—2.75	—6.71	—11.05	—	такъ-же
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.049	—0.087	—0.091	—0.17	—0.22	—0.12	
8	2.1117	914	30°	ΔΔK	—	—1.12	—2.25	—2.78	—5.55	—7.54	—	такъ-же
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.11	—0.11	—0.093	—0.14	—0.15	—0.12	

Примѣчанія.

μ взято для растворовъ № 1, 3 и 4 въ интервалѣ 1 до 100 атм., для № 5 между 100 и 200 атм,, для № 6 между 200 и 300 атм., для № 7 между 400 и 500 и для № 8 между 900 и 1000 атм.

Для раствора № 1 ΔΔK всюду = 0.

При подчисленіи объемовъ воды, изъ значенія ΔK′ всегда вычиталась, если оно было ниже или равно 100 атм., предварительно 1 атм.; интерполяція производилась затѣмъ для ΔK′ — 1 и полученная разность объема прибавлялась къ объему воды при 1 атм. Для давленій выше 100 атм. этого вычитанія 1 атмосферы очевидно не требовалось.

(I). J. Drecker (Wiedemanns Ann. 34 (1888) p. 952) даетъ въ своей статьѣ числовыя

1) Compt. rend. 128 (1899), p. 1559.

величины коэффиціентовъ a и b для выраженія вида $v_t = v_0 (1 + at + bt^2)$, вполнѣ передающаго наблюденные имъ объемы растворовъ KCl и $CaCl_2$ между 0° или 22° или 25°. По этой формулѣ были поэтому сначала подчислены объемы растворовъ Drecker'а при 10°, содержащихъ 2.49 % и 4.40 % KCl, а затѣмъ соотвѣтствующія ΔK′ и наконецъ прямолинейной интерполяціей получено было ΔK′ для концентраціи моего раствора № 6 равнымъ 266 атм.

Для растворовъ № 7 и 8 ΔK′ при 10° было получено равнымъ 519 и 1092 атм.; но нужно замѣтить, что наблюденія и формулы Drecker'а для относящихся сюда растворовъ даны въ предѣлахъ отъ 15° до 23°, а слѣдовательно подчисленіе объема при 10° представляетъ уже экстраполяцію, чѣмъ можно объяснить полученныя слишкомъ высокія значенія для ΔK′ этихъ двухъ послѣднихъ растворовъ. Замѣчу еще, что у Drecker'а здѣсь (стр. 954) есть опечатка: коэфф. a для раствора съ 13.02 % KCl данъ $= 0.0_3 1260$, слѣдуетъ-же $0.0_3 2160$.

(II). Растворы de Coppet, служившіе для подчисленія ΔK′:

n	D	ΔK = 42.5 D.
0.0095	0.13°	5 атм.
0.0302	0.35	15 „
0.1024	1.21	51 „
0.1997	2.35	100 „
0.2965	3.42	145 „

n = числу граммъ-молекулъ KCl въ 1000 гр. воды. D = приниженію температ. максим. плотности, т. е. $= (t_{d_{max.}} - t_{d_{max.}}')$.

Табл. № LXX.

Растворы K_2SO_4.

№	n	ΔK′	ϑ°		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Среднее ΔΔK/Δt	Какъ получено ΔK′. — Наблюдатель.
9	0.0120	17	0°	ΔΔK	—	—1.04	—0.42	—0.83	—0.41	—0.61	—	Изъ $t_{d_{max.}}$ (I) M. C. Despretz[1]).
				ΔΔK/Δt	—	—0.026	—0.008	—0.014	—0.006	—0.008	—0.012	
10	0.0408	53	0°	ΔΔK	—	—3.12	—3.33	—4.76	—5.35	—5.09	—	такъ-же (I) M. C. Despretz[1]).
				ΔΔK/Δt	—	—0.078	—0.067	—0.079	—0.076	—0.064	—0.073	
		81	40°	ΔΔK	—	—	—0.22	—2.21	—3.30	—3.26	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				ΔΔK/Δt	—	—	—0.022	—0.11	—0.11	—0.081	—0.081	
11	0.1019	127	0°	ΔΔK	—4.31	—6.30	—7.20	—9.15	—9.68	—9.96	—	Изъ $t_{d_{max.}}$ (I) M. C. Despretz[1]).
				ΔΔK/Δt	—0.14	—0.16	—0.14	—0.15	—0.14	—0.12	—0.14	
		162	10°	ΔΔK	—0.2	—1.6	—2.0	—4.5	—5.8	—7.0	—	Изъ теплов. расширен. (II). C. Forch[2]).
				ΔΔK/Δt	(—0.010)	—0.053	—0.050	—0.090	—0.097	—0.10	—0.060	
		161	30°	ΔΔK	—	—1.6	—2.3	—4.6	—6.2	—7.4	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				ΔΔK/Δt	—	—0.16	—0.11	—0.15	—0.15	—0.15	—0.14	

1) Annales de chimie et phys. 70 (1839), p. 78.
2) Wiedemanns Ann. 55 (1895) p. 100.

№	n	ΔK′	ϑ°		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Среднее $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	Какъ получено ΔK′. — Наблюдатель.
12	0.2051	258	0°	ΔΔK	—3.99	—6.49	—7.59	—10.29	—14.38	—15.06	—	Изъ $t_{d_{max}}$ (I) М. С. Despretz [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—0.13	—0.16	—0.15	—0.17	— 0.20	— 0.19	—0.17	
		280	10°	ΔΔK	—1.1	—3.2	—4.6	—7.4	—12.1	—13.3	—	Изъ теплов. расширен. (II) С. Forch[2]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—0.055	—0.11	—0.11	—0.15	— 0.20	— 0.19	—0.14	
		289	30°	ΔΔK	—	—1.9	—3.3	—6.2	—11.3	—12.8	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.19	—0.16	—0.21	— 0.28	— 0.26	—0.22	

Примѣчанія.

μ взято для растворовъ № 9 и 10 въ интервалѣ между 1 и 100 атм., для раствора № 11 между 100 и 200 атм. и для № 12 между 200 и 300 атм.

Значенія $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$, заключенныя въ скобки, выпускались при составленіи ариѳм. средняго.

(I) Растворы Despretz, служившіе для подчисленія ΔK′ (p_1 = граммамъ соли въ 1000 гр. воды):

p_1	D	ΔK = 42.5 D
6.189	1.08°	46 атм.
12.378	2.09	89 „
24.755	4.11	175 „
37.134	6.28	267 „

ΔK′ для № 9 получено, какъ видно изъ этой таблицы, экстраполяціей; для этой цѣли была взята $^1/_3$ концентраціи перваго раствора Despretz.

p_1	D	ΔK
2.063	0.38°	16 атм.

(II) ΔK′ для раствора № 12 получено изъ данныхъ Forch-а небольшой экстраполяціей: самый разбавленный растворъ Forcha'а содержитъ 0.240 гр-мол., а этотъ 0.1979 гр-мол. въ 1000 гр. раствора. Экстраполяція для № 11 однако значительна, мой растворъ отвѣчаетъ содержанію 0.1001 гр.-мол. въ 1000 гр. раствора.

---

1) Annales de chimie et phys. 70 (1839) p. 78.
2) Wiedemanns Ann. 55 (1895), p. 100.

Табл. № LXXI.

Растворы $MgSO_4$

№	n	ΔK′	[illegible]		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Среднее $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	Какъ получено ΔK. — Наблюдатель.
14	0.0420	47	40°	ΔΔK	—	—	—0.44	—1.11	—0.88	—1.30	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—	—0.044	—0.055	—0.029	—0.032	—0.040	
15	0.0843	72	10°	ΔΔK	—1.06	—2.57	—2.14	—2.98	—2.75	—	—	Изъ теплов. расширенія (I). S. de Lannoy [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—0.053	—0.086	—0.054	—0.060	—0.046	—	—0.060	
		81	30°	ΔΔK	—	—1.54	—1.32	—2.19	—2.17	—	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.15	—0.066	—0.073	—0.054	—	—0.086	
16	0.4958	431	10°	ΔΔK	+5.26	+5.76	+7.97	+8.01	+6.76	+4.53	—	Изъ теплов. расширен. (II). S. de Lannoy [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	+0.26	+0.19	+0.20	+0.16	+0.11	+0.065	—	
		420	10°	ΔΔK	+3.83	+4.08	+6.28	+6.31	+5.07	+3.34	—	Изь теплов. расшир. (III). W. Lerche [2]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	+0.19	+0.14	+0.16	+0.13	+0.084	+0.048	—	
		387	30°	ΔΔK	—	—0.49?	+1.74	+1.50	+0.25?	+1.72	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.049	+0.081	+0.050	+0.006	+0.034	—	
17	1.0297	710	10°	ΔΔK	+2.59	+4.92	+9.37	+14.62	—	—	—	Изъ теплов. расширен. (II). S. de Lannoy [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	+0.13	+0.16	+0.23	+0.29	—	—	—	
		729	10°	ΔΔK	+4.92	+7.25	+11.72	+17.23	—	—	—	Изъ теплов расширен. (III). W. Lerche [2]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	+0.25	+0.24	+0.29	+0.34	—	—	—	
18	1.224	818	10°	ΔΔK	+5.70	+8.55	+14.84	+21.41	+26.68	+28.61	—	Изъ теплов. расширен. (II). S. de Lannoy [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	+0.28	+0.28	+0.37	+0.43	+0.44	+0.41	—	
		777	10°	ΔΔK	+1.55	+3.63	+9.89	+16.19	+22.02	+23.97	—	Изъ теплов. расширен. (III). W. Lerche [2]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	+0.077	+0.12	+0.25	+0.32	+0.37	+0.34	—	
		764	30°	ΔΔK	—	+2.13	+8.58	+15.05	+21.12	+23.40	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	+0.21	+0.43	+0.50	+0.53	+0.47	—	

Примѣчанія.

μ взято для растворовъ № 14 и 15 въ интервалѣ между 1 и 100 атм., для № 16 между 400 и 500 атм. и для № 17 и 18 между 700 и 800 атм.

1) Zeitschr. für physikal. Chemie 18 (1895), p. 443.
2) См. въ статьѣ G. Tammann'a. Zeitschr. für physikal. Chemie 17 (1895), p. 631.

(I) Значеніе $\Delta K' = 72$ атм. получено значительной экстраполяціей, такъ какъ самый разбавленный растворъ Lannoy [см. (II)] близко вдвое концентрированнѣе раствора № 15.

(II) Растворы Lannoy, которыми я пользовался, привожу вмѣстѣ со значеніями $\Delta K'$ для нихъ и концентраціями моихъ растворовъ. p_2 обозначаетъ граммы соли, растворенной въ 100 гр. раствора.

Lannoy		Мои растворы	
p_2 ($MgSO_4$)	$\Delta K'$ при 10^0	№	p_2 ($MgSO_4$)
1.855 гр.	143 атм.	13	0.1248 гр.
4.845 „	392 „	14	0.5036 „
9.621 „	626 „	15	1.0047 „
14.386 „	910 „	16	5.6345 „
		17	11.0319 „
		18	12.8455 „

(III) $\Delta K'$ для растворовъ $MgSO_4$ W. Lerche взяты изъ указанной статьи G. Tammann'a стр. 631. Здѣсь m обозначаетъ граммы соли, растворенной въ 100 гр. воды. Рядомъ даны выраженныя также концентраци моихъ растворовъ.

m	$\Delta K'$ при 10^0	№	m
2.95	243 атм.	15	1.0049
6.03	423 „	16	5.9709
12.09	723 „	17	12.3998
24.32	973 „	18	14.7388

Табл. № LXXII.

Растворы CH_3COONa.

№	n	$\Delta K'$	ϑ^0		40^0	50^0	60^0	70^0	80^0	Среднее $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$
20	0.0372	33	40^0	$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.044	—0.066	—0.073	—0.054	—0.059
21	0.0918	69	40^0	$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.022	—0.066	—0.066	—0.038	—0.048
22	0.4386	256	30^0	$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—0.19	—0.15	—0.22	—	—	—
23	0.9289	498	30^0	$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—0.20	—0.22	—0.26	—0.36	—0.43	—
24	1.9987	968	30^0	$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—0.31	—0.76	—0.80	—0.85	—	—

Примѣчанія.

μ были взяты для № 19, 20 и 21 въ интервалѣ между 1 и 100 атм., для № 22 между 200 и 300 атм., для № 23 между 400 и 500 атм. и для № 24 между 900 и 1000 атм. Эти интервалы давленія навѣрное высоки, но пока не опредѣлено $\Delta K'$ при 0^0 или

10^0 нельзя установить точнѣе величину $\Delta K'$ въ этихъ растворахъ. Растворъ № 19 выпущенъ въ таблицѣ, такъ какъ здѣсь ρ находится въ предѣлахъ погрѣшностей объемовъ и получилось колеблющимся между 0, — 1 и + 1.

Всѣ $\Delta K'$ взяты при 40^0 и 30^0 изъ Табл. № LXIII.

Табл. № LXXIII.

Растворы LiCl.

№	n	ΔK'	ϑ°		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Какъ получено ΔK'. — Наблюдатель.
25	0.0125	4	0°	$\Delta\Delta K$	—	0	+0.4	0	+0.6	+0.6	Изъ $t_{d_{max.}}$ (I) L. C. de Coppet [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	0	+0.008	0	+0.009	+0.007	
26	0.0500	13	0°	$\Delta\Delta K$	—	—0.2	+0.2	—0.4	+0.2	+0.4	Изъ $t_{d_{max.}}$ (I) L. C. de Coppet [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.005	+0.004	—0.007	+0.003	+0.005	
27	0.1261	32	0°	$\Delta\Delta K$	—	0	+0.42	+0.83	+1.85	+3.46	Изъ $t_{d_{max.}}$ (I) L. C. de Coppet [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	0	+0.0084	+0.014	+0.026	+0.043	
		31	40°	$\Delta\Delta K$	—	—	+0.22	+0.88	+1.98	+3.69	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—	+0.022	+0.044	+0.066	+0.092	
28	0.5707	147	0°	$\Delta\Delta K$	+1.72	+2.39	+5.46	+7.41	+10.32	+14.62	Изъ $t_{d_{max.}}$ (I) L. C. de Coppet [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	+0.057	+0.060	+0.11	+0.12	+ 0.15	+ 0.18	
		134	30°	$\Delta\Delta K$	—	+0.69	+3.7	+6.0	+ 9.6	+14.4	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	+0.07	+0.18	+0.20	+ 0.24	+ 0.29	
29	1.2248	324	0°	$\Delta\Delta K$	+10.48	+15.14	+22.35	+28.44	+34.86	+42.34	Изъ $t_{d_{max.}}$ (I) L. C. de Coppet [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	+ 0.35	+ 0.38	+ 0.45	+ 0.47	+ 0.50	+ 0.53	
		294	10°	$\Delta\Delta K$	+ 6.8	+11.3	+18.3	+24.8	+31.7	+39.7	Изъ теплов. расширен. (II). P. Kremers [2]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	+ 0.34	+ 0.38	+ 0.46	+ 0.50	+ 0.53	+ 0.57	
		244	30°	$\Delta\Delta K$	—	+ 3.6	+11.1	+17.6	+25.9	+35.7	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	+ 0.36	+ 0.55	+ 0.59	+ 0.65	+ 0.71	
30	2.5497	497	10°	$\Delta\Delta K$	+13.8	+25.4	+39.1	+55.3	+71.5	+87.5	Изъ теплов. расширен. (II). P. Kremers [2]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	+ 0.69	+ 0.84	+ 0.98	+ 1.11	+ 1.19	+1.25	
		383	30°	$\Delta\Delta K$	—	+ 9.5	+23.5	+39.2	+56.8	+78.5	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	+ 0.95	+ 1.17	+ 1.31	+ 1.42	+ 1.57	

1) Compt. rend. 128 (1899), p. 1559.
2) Poggendorffs Ann. 100 (1857), p. 394.

Примѣчанія.

Интервалы давленія, въ которыхъ взяты μ указаны уже на стр. 102.

(I) Растворы de Coppet, служившіе для подчисленія $\Delta K'$ даны въ слѣдующей таблицѣ; n = числу граммъ-молекуль LiCl въ 1000 гр. воды.

n	D	$\Delta K = 42.5\,D$
0.0988	0.56°	24 атм.
0.2320	1.37	58 „
0.4995	3.00	127 „
1.0212	6.31	268 „
1.3028	8.10	344 „

Экстраполяціей были еще получены слѣдующія значенія, служившія для полученія $\Delta K'$ для растворовъ № 25 и 26:

n	D	$\Delta K = 42.5\,D$
0.0494	0.27°	11.5 атм.
0.0247	0.13°	6 „
0.0123	0.06	3 „

(II) Kremers даетъ объемы растворовъ LiCl при 0°, 10° и т. д., отнесенные къ 1 при 19.5°; они были поэтому сначала отнесены къ 1 при 0°. Привожу здѣсь только объемы и $\Delta K'$ при 10° для растворовъ, служившихъ подчисленію $\Delta K'$ моихъ растворовъ № 29 и 30. m обозначаетъ граммы LiCl въ 100 гр. воды.

m	объемъ при 10°	$\Delta K'$		
4.4	1.00089	263 атм.	№ 29	m = 5.203
9.0	1.00134	444 „	№ 30	m = 10.831
13.5	1.00164	575 „		

Табл. № LXXIV.

Растворы тростниковаго сахара.

№	n	$\Delta K'$	ϑ^0		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Среднее $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	Какъ получено $\Delta K'$. — Наблюдатель.
31	0.0100	7	0°	$\Delta\Delta K$	—	— 0.62	— 0.21	— 0.41	— 0.82	— 1.42	—	Изъ $t_{d_{max.}}$ (II) L. C. de Coppet [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.015	—0.004	—0.007	—0.012	—0.018	—0.011	
32	0.0412	29	0°	$\Delta\Delta K$	—	—1.67	—1.87	—2.07	—3.08	—2.44	—	Изъ $t_{d_{max.}}$ (II) L. C. de Coppet [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.042	—0.038	—0.034	—0.044	—0.030	—0.038	
		45	40°	$\Delta\Delta K$	—	—	0	—0.66	—1.76	—1.52	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—	0	—0.033	—0.059	—0.038	—0.043	

1) Annales de chimie et phys. (VII) 3 (1894), p. 268.

№	n	ΔK'	ϑ°		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Среднее $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	Какъ получено ΔK'. — Наблюдатель.
33	0.0986	68	0°	ΔΔK	—	—3.95	—4.79	—6.00	—6.79	—6.31	—	Изъ $t_{d max}$ (II). L. C. de Coppet [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.099	—0.096	—0.10	—0.097	—0.079	—0.094	
		103	40°	ΔΔK	—	—	—0.89	—2.6	—4.2	—4.1	—	Изъ теплов. расширенія.— Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—	—0.09	—0.13	—0.14	—0.10	—0.11	
34	0.206	143	0°	ΔΔK	—3.45	—6.09	—7.20	—9.59	—10.97	—11.02	—	Изъ $t_{d max.}$ (II). L. C. de Coppet [1]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—0.11	—0.15	—0.14	—0.16	— 0.16	— 0.14	— 0.15	
		179	10°	ΔΔK	+1.1?	—1.1	—2.0	—4.7	— 6.9	— 7.9	—	Изъ теплов. расшир. (I). M. C. Marignac [2]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	(+0.05?)	—0.037	—0.050	—0.094	— 0.11	— 0.11	—0.080	
		171	30°	ΔΔK	—	—2.3	—3.9	—6.0	— 8.2	— 8.8	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.23	—0.20	—0.20	— 0.20	— 0.18	— 0.21	
35	1.157	749	10°	ΔΔK	—0.26	—3.89	—5.73	—8.09	—13.99	—21.13	—	Изъ теплов. расш. (II). M. C. Marignac [2]).
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	(—0.013)	—0.13	—0.14	—0.16	— 0.23	— 0.30	—	
		752	30°	ΔΔK	—	—3.7	—5.4	—8.1	—13.9	—21.5	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезенъ.
				$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.37	—0.27	—0.27	— 0.35	— 0.43	— 0.34	

Примѣчанія.

μ были взяты для растворовъ № 31, 32 и 33 между 1 и 100 атм., для № 34 между 100 и 200 атм. и для № 35 между 700 и 800 атм.

(I) Для прямолинейной интерполяціи ΔK' растворовъ № 34 и 35 взяты были среднія значенія ΔK' между 10° и 30° по даннымъ Marignac'а изъ работы G. Tammann'а (Zeitschr. f. physikal. Chemie 13 (1894), p. 179). Marignac даетъ число граммъ-молекулъ воды, въ которыхъ растворена 1 граммъ-молекула сахара. Значенія эти и выраженныя такимъ-же образомъ концентраціи растворовъ № 34 и 35 слѣдующія:

							ΔK' среднее	
1	гр.-мол.	$C_{12}H_{22}O_{11}$	въ	25	гр.-мол.	воды	1217	атм.
„	„	„	„	50	„	„	708	„
„	„	„	„	100	„	„	408	„
„	„	„	„	200	„	„	218	„
„	„	„	„	400	„	„	105	„
„	„	„	„	269.7 :	растворъ	№	34	
„	„	„	„	48.0 :	„	„	35	

(II) Растворы de Coppet, служившіе для подчисленій, даны ниже съ приниже-

1) Anaales de chimie et phys. (VII) 3 (1894), p. 268.
2) Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période, 39 (1870) p. 273.

ніемъ температуры максим. плотности (D) и исчисленными ΔK; p_1 = граммамъ сахара въ 1000 гр. воды:

p_1	D	ΔK = 42.5 D.
3.44	0.14°	6 атм.
6.81	0.27	11.5 „
13.66	0.65	27.6 „
20.56	0.96	40.8 „
27.36	1.26	53.5 „
34.20	1.60	68.0 „
61.82	2.95	125.4 „
75.16	3.57	151.7 „

Табл. № LXXV.

Растворы $CO(NH_2)_2$

№	n	ΔK′	ϑ°		40°	50°	60°	70°	80°	Среднее $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$
40	0.01	6	40°	$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	0	—0.044	—0.044	—0.027	—
39	0.095	58	40°	$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.067	—0.15	—0.13	—0.12	—0.12
38	0.182	108	40°	$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—	—0.12	—0.23	—0.24	—0.22	—0.20
37	1.00	410	30°	$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—0.52	—0.52	—0.67	—0.76	—0.84	—
36	2.08	814	30°	$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$	—1.02	—1.06	—1.16	—1.30	—	—

Примѣчанія.

μ взяты для растворовъ № 40 и 39 между 1 и 100 атм., для № 38 между 100 и 200 атм., для № 37 между 400 и 500 атм. и для № 36 между 700 и 800 атм. Интервалы давленій навѣрное высоки, см. объ этомъ въ примѣчаніи къ табл. № LXXII.

ΔK′ взяты изъ таблицы № LXVI, при чемъ значеніе 6 атм. для № 40 есть среднее значеніе при 40° и 50°.

Погрѣшности въ полученныхъ значеніяхъ ΔΔK зависятъ главнымъ образомъ отъ погрѣшностей въ ρ, слѣдовательно въ объемахъ растворовъ и изобарахъ Amagat. Величина погрѣшностей въ объемахъ моихъ растворовъ уже выше установлена и равняется ± 1 пятаго десятичнаго знака. Что касается далѣе возможной постоянной погрѣшности во взятыхъ для сравненія съ кривыми растворовъ изобарахъ воды, происшедшей отъ ошибочнаго опредѣленія величины ΔK′ при 0°, 10° и 30 или 40°, то ΔK′ при 0° сопровождается, какъ мы уже видѣли,

погрѣшностью maximum въ 2 атм., а изъ таблицы изобаръ № LVIII вытекаетъ, что единица пятаго знака въ объемѣ соотвѣтствуетъ въ интервалѣ давленій отъ 1 до 900 атм. и температуръ отъ 30^0 до 80^0 1.5 до 3 атм.; стало быть возможная постоянная погрѣшность въ изобарахъ воды отъ ошибочности $\Delta K'$ при 0^0 едва ли превышаемъ единицу пятаго знака. Соотвѣтственно большей, уже разсмотренной ошибочности $\Delta K'$ при 10^0 и постоянную погрѣшность въ изобарахъ воды нужно считать раза въ 3 большей. Ясно затѣмъ, что, исходя отъ температуръ выше 0^0, особенно отъ 30 или 40^0, мы получаемъ кромѣ того меньшія значенія ρ, а слѣдовательно относительная величина погрѣшностей въ объемахъ будетъ больше и сильнѣе измѣнитъ значеніе $\frac{\rho}{\mu}$ или $\Delta\Delta K$, чѣмъ та-же погрѣшность при большемъ значеніи ρ.

Что наконецъ касается обсужденія вопроса, какое вліяніе имѣютъ на значенія ρ возможныя уклоненія изобаръ Amagat при высшихъ температурахъ отъ ихъ истиннаго побѣга, то здѣсь имѣется матеріалъ только для изобары при одной атм. Изъ сравненія, произведеннаго мною въ работѣ „О тепловомъ расширеніи воды“ [1]), объемовъ воды Amagat съ объемами ея по Thiesen-Scheel-Diesselhorst отъ 0^0 до 30^0 и съ полученными мною объемами отъ 30 до 80^0 видно, что, если ограничиться пятымъ десятичнымъ знакомъ, объемы Amagat совпадаютъ съ объемами названныхъ авторовъ до 30^0, но выше этой температуры объемы Amagat меньше объемовъ Thiesen-Scheel-Diesselhorst'a и моихъ

при 40^0	на	10 или 12	единицъ	пятаго	знака
„ 50^0	„	13	„	„	„
„ 60^0	„	13	„	„	„
„ 70^0	„	11	„	„	„
„ 80^0	„	8	„	„	„

Каковы погрѣшности изобаръ Amagat высшихъ давленій, больше или меньше этихъ, рѣшить пока нельзя; но во всякомъ случаѣ значительныя уклоненія одного раствора въ положительную, другого въ отрицательную сторону отъ одной и той-же изобары (напр. № 7 и 30, № 28 и 34) въ связи съ сохраненіемъ знака при ρ во всемъ интервалѣ температуры для даннаго раствора позволяютъ заключить, что погрѣшности изобаръ Amagat высшихъ давленій значительно меньше значеній ρ для не очень разбавленныхъ растворовъ, ρ которыхъ выше единицы четвертаго десятичнаго знака, что соотвѣтствуетъ значеніямъ $\Delta\Delta K$ выше 3 или 4 атм. Погрѣшности изобаръ Amagat между 1 и 100 атм. я могъ отчасти уменьшить, введя вмѣсто изобары Amagat для одной атм. мою изобару для того-же давленія. Значительное искаженіе $\Delta\Delta K$ и при сравнительно не ма-

1) О тепловомъ расширеніи воды между 30 и 80^0; Труды Общ. Естествоисп. при Юрьевскомъ универс. XI (1902), стр. 12 и 23.

лыхъ ρ можемъ появиться тамъ, гдѣ всѣ эти различныя погрѣшности дѣйствуютъ случайно въ одномъ направленіи. Въ самыхъ разбавленныхъ растворахъ ρ становится нерѣдко совсѣмъ неопредѣленнымъ, получая то положительное то отрицательное значеніе (см. напр. № 26).

Для сравненія значеній $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$, получаемыхъ при различныхъ подчисленіяхъ ихъ, въ приведенныхъ таблицахъ № LXIX до LXXV даны для большой части растворовъ эти значенія, получающіяся какъ исходя отъ изобары воды при 0^0 такъ и при 10, 30 или 40^0. Оказывается, что эти значенія въ нѣкоторыхъ случаяхъ показываютъ очень значительныя отклоненія другъ отъ друга, такъ напр. у растворовъ № 11 (0^0 и 10^0), 12 (0^0 и 30^0), 27 (0^0 и 40^0), 28 (0^0 и 30^0), 34 (0^0, 10^0 и 30^0), 35 (10^0 и 30^0); у другихъ растворовъ замѣчается хорошее согласіе тѣхъ и другихъ значеній, таковы напр. № 5, 11 (0^0 и 30^0), 29 (0^0 и 10^0), 33; наконецъ удовлетворительно согласіе у такихъ растворовъ какъ № 4, 6, 10, 12 (0^0 и 10^0), 16 (исключая 30^0), 30, 32. Всего менѣе достовѣрны значенія для растворовъ мочевины и уксуснокислаго натра, для которыхъ за неимѣніемъ дальнѣйшаго матеріала пришлось подчислить $\Delta\Delta K$, исходя только отъ 30^0 или 40^0. Въ дальнѣйшемъ я буду заниматься только значеніями, исчисленными отъ 0^0, а гдѣ такихъ нѣтъ, отъ 10^0.

Обзоръ полученныхъ значеній $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$.

Въ общемъ во первыхъ оказывается, что въ растворахъ KCl, K_2SO_4, CH_3COONa, тростниковаго сахара и мочевины ΔK при повышеніи температуры уменьшается; наоборотъ въ растворахъ LiCl и $MgSO_4$ оно съ температурой увеличивается; при этомъ однако въ разбавленныхъ растворахъ $MgSO_4$ наблюдается уменьшеніе ΔK съ повышеніемъ температуры, а переходъ къ обратному явленію наступаетъ при концентраціяхъ низшихъ $n = 0.5$, но высшихъ $n = 0.1$.

Что касается растворовъ каждаго вещества отдѣльно, то, разсматривая ряды, исходящіе отъ 0^0, мы видимъ, что у растворовъ KCl коэффиціентъ $-\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$, т. е. уменьшеніе ΔK при поднятіи температуры на 1^0, является величиной постоянной. Колебанія около средняго значенія $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$, даннаго въ таблицѣ, происходятъ въ ту и другую сторону неравномѣрно и вызваны погрѣшностями въ ρ. То-же самое должно сказать о растворахъ K_2SO_4, гдѣ постоянство $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ выражается отчасти еще яснѣе. Въ растворахъ тростниковаго сахара этотъ коэффиціентъ показываетъ также хорошее постоянство за исключеніемъ раствора № 35, исходной температурой котораго служитъ 10^0.

Отдѣльно стоятъ растворы LiCl и $MgSO_4$. У растворовъ LiCl, гдѣ $\Delta\Delta K$

всюду, исключая № 25 и 26, положительно, коэфф. $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ уже величина не постоянная, а зависитъ въ свою очередь отъ температуры и при томъ увеличивается съ температурой. Растворы $MgSO_4$ имѣютъ при самыхъ малыхъ концентраціяхъ отрицательное $\Delta\Delta K$, при чемъ — $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ является близко постояннымъ; растворъ № 16 ($n = 0.4958$) имѣетъ напротивъ положительное $\Delta\Delta K$ и абсолютная величина $+\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ здѣсь уменьшается съ повышеніемъ температуры, между тѣмъ какъ у растворовъ № 17 и 18 она увеличивается съ температурой. Изъ этихъ особенныхъ, не повторяющихся ни у одного изъ другихъ растворовъ явленій вытекаетъ, что существуетъ 1) растворъ $MgSO_4$ такой концентраціи (между $n = 0.08$ и $n = 0.49$), для котораго $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} = 0$, или ΔK не зависитъ отъ температуры, и 2) другой растворъ концентраціи между $n = 0.49$ и $n = 1.03$, для котораго $+\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ есть величина постоянная. Насколько это вѣрно и насколько здѣсь играютъ роль быть можетъ особенныя погрѣшности, необходимо бы было еще провѣрить, особенно въ виду того, что $\Delta\Delta K$ растворовъ $MgSO_4$ исчислены исходя отъ 10^0, такъ какъ для нихъ въ литературѣ не имѣется наблюденій $t_{d_{max.}}$, а съ другой стороны значенія $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$, подчисленныя такимъ образомъ по даннымъ тепловаго расширенія различныхъ авторовъ, значительно уклоняются другъ отъ друга, какъ это видно на растворахъ № 16, 17 и 18. Неприведенныя здѣсь значенія ΔK, полученныя мною изъ данныхъ тепловаго расширенія растворовъ $MgSO_4$ Lannoy [1]) по таблицѣ изобаръ № LVIII показываютъ однако ту же особенность. Какъ было уже сказано выше, подчисленные по этой таблицѣ ΔK увеличиваются съ температурой, если они въ дѣйствительности имѣютъ отрицательное $\Delta\Delta K$, и наоборотъ, такъ что по этимъ видимымъ измѣненіямъ ΔK можно судить о знакѣ $\Delta\Delta K$. Только самый разбавленный изъ растворовъ Lannoy, содержащій 3.796 гр. $MgSO_4 + 7\,H_2O$ въ 100 гр. раствора или 1.890 гр. $MgSO_4$ въ 100 гр. воды, имѣетъ возрастающее съ температурой видимое ΔK, у остальныхъ это ΔK уменьшается съ повышеніемъ температуры. Упомянутый растворъ почти вдвое крѣпче моего раствора № 15, отсюда надо заключить, что еще и растворъ съ $n = 0.16$ имѣетъ отрицательное $\Delta\Delta K$. Эта особенность перемѣны знака у $\Delta\Delta K$ съ повышеніемъ концентраціи повторяется еще у растворовъ KBr (Lannoy) [2]), видимое ΔK которыхъ сначала также возрастаетъ съ температурой, а при концентраціи 30 гр. въ 100 гр. раствора уменьшается съ повышеніемъ температуры. Далѣе еще растворы NH_4NO_3 (Lannoy) [3]) имѣютъ вѣроятно ту-же особенность, только

1) Zeitschrift für physikal. Chemie 18 (1895) p. 470.
2) l. c. pag 460.
3) l. c. pag 457.

съ тѣмъ различіемъ, что въ болѣе разбавленныхъ растворахъ видимое ΔK будетъ уменьшаться съ повышеніемъ температуры, а въ болѣе крѣпкихъ наоборотъ увеличиваться; данныя Lannoy однако не вполнѣ достаточны, чтобы вывести навѣрное это заключеніе.

Что касается наконецъ растворовъ CH_3COONa и $CO(NH_2)_2$, то мало надежныя отрицательныя значенія ихъ $\Delta\Delta K$ у разбавленныхъ растворовъ являются близко постоянными, у болѣе крѣпкихъ растворовъ абсолютная величина значенія $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ увеличивается съ повышеніемъ температуры.

Въ діаграммѣ XIV даны кривыя, изображающія зависимость $\Delta\Delta K$ отъ температуры для болѣе типичныхъ случаевъ. Кривыя для растворовъ LiCl приближаются по мѣрѣ уменьшенія концентраціи къ прямой линіи. Кривая для наиболѣе крѣпкаго раствора $MgSO_4$ № 18 показываетъ побѣгъ похожій на кривыя LiCl, но для раствора № 16 она, имѣя еще положительное $\Delta\Delta K$, обращена уже вогнутой стороной къ оси абсциссъ и имѣетъ максимумъ между 50^0 и 60^0; для слѣдующаго болѣе слабаго раствора № 15 зависимость $\Delta\Delta K$ отъ температуры уже выражается прямой, лежащей ниже оси абсциссъ; эта прямая, исходя отъ точки 10^0, близко совпадаетъ съ линіей (KCl,4) и поэтому выпущена въ діаграммѣ. Зависимости $\Delta\Delta K$ отъ температуры для KCl и K_2SO_4 выражены прямыми, проходящими ниже оси абсциссъ. Наконецъ для растворовъ сахара № 33 и 34 получаются прямыя, очень близко совпадающія съ (KCl,5) и (K_2SO_4,11), и поэтому опять не отмѣчены въ діаграммѣ; при высшихъ концентраціяхъ растворовъ сахара эти прямыя переходятъ вѣроятно постепенно въ кривыя проходящія ниже оси абсциссъ и выпуклыя къ послѣдней, на что указываетъ данная въ діаграммѣ кривая для раствора № 35 (сахаръ, 35). Отчетливо вытекаетъ изъ сказаннаго и немалое вліяніе концентраціи на измѣненія $\Delta\Delta K$ съ температурой.

Кривыя растворовъ LiCl № 28, 29 и 30 могутъ быть переданы слѣдующими выраженіями, гдѣ t обозначаетъ температуру:

$$№\ 28:\ \Delta\Delta K = 0.01\,t + 0.002\,t^2.$$

Это выраженіе даетъ слѣдующія значенія

	0^0—30^0	0^0—40^0	0^0—50^0	0^0—60^0	0^0—70^0	0^0—80^0
для $\Delta\Delta K$ =	2.1	3.6	5.5	7.8	10.5	13.6
$\Delta\Delta K$ изъ табл. LXXIII =	1.72	2.39	5.46	7.41	10.32	14.62

$$№\ 29:\ \Delta\Delta K = 0.255\,t + 0.0035\,t^2.$$

	0^0—30^0	0^0—40^0	0^0—50^0	0^0—60^0	0^0—70^0	0^0—80^0
$\Delta\Delta K$ изъ этой формулы =	10.8	15.8	21.5	27.9	35.0	42.8
$\Delta\Delta K$ изъ табл. LXXIII =	10.48	15.14	22.35	28.44	34.86	42.34

$$№\ 30:\ \Delta\Delta K = 0.425\,(t-10) + 0.0125\,(t-10)^2.$$

	10^0—30^0	10^0—40^0	10^0—50^0	10^0—60^0	10^0—70^0	10^0—80^0
$\Delta\Delta K$ изъ этой формулы =	13.5	24.0	37.0	52.5	70.5	91.0
$\Delta\Delta K$ изъ табл. LXXIII =	13.8	25.4	39.1	55.3	71.5	87.5

Пользуясь приведенными уравненіями для $\Delta\Delta K$ и полученными коэффиціентами $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ и исходя отъ значеній ΔK при 0^0 или при 10^0, я подчислилъ дѣйствительныя значенія $\Delta K'$ для растворовъ KCl, K_2SO_4, $LiCl$ и $C_{12}H_{22}O_{11}$. Для удобства сравненія ихъ со значеніями $\Delta K'$, полученными изъ тепловаго расширенія растворовъ при помощи изобаръ воды, я ихъ помѣстилъ въ таблицахъ № LX, LXI, LXIV и LXV подъ B.

Зависимость коэфф. $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ отъ концентраціи.

Изъ таблицъ № LXIX до LXXV вытекаетъ непосредственно, что абсолютныя величины $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ всюду увеличиваются съ концентраціей. Для рѣшенія-же вопроса, какого рода эта зависимость между температурнымъ коэффиціентомъ величины ΔK и концентраціей раствора, мой матеріалъ недостаточенъ, тѣмъ болѣе, что приходится ограничиться только самыми достовѣрными значеніями $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$. Для растворовъ KCl, K_2SO_4 и $C_{12}H_{22}O_{11}$, у которыхъ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ независимо отъ температуры, нетрудно однако видѣть, что абсолютная величина $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ близко пропорціональна концентраціи этихъ растворовъ. Если, обозначивъ для краткости ариѳм. среднее $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ для рядовъ, исходящихъ отъ 0^0, черезъ q, взять частныя q/n, то они оказываются близко постоянными для каждаго раствора:

Растворы KCl.

№	3	4	5
$\frac{q}{n}=$	0.40	0.46	0.49.

Растворы K_2SO_4

№	9	10	11	12
$\frac{q}{n}=$	1.0	1.8	1.4	0.83.

Растворы $C_{12}H_{22}O_{11}$.

№	31	32	33	34
$\frac{q}{n}=$	1.1	0.92	0.94	0.73.

Температуры равенства коэффиціентовъ теплового расширенія воды и растворовъ и величина $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$.

Amagat, подчисливъ на основаніи своихъ измѣреній коэффиціенты теплового расширенія воды подъ различными давленіями, указываетъ на то явленіе, что эти коэффиціенты въ интервалѣ температуры 0^0 до 50 или 60^0 увеличи-

ваются съ повышеніемъ наружнаго давленія; по мѣрѣ приближенія къ 50⁰—60⁰ это увеличеніе коэффиціентовъ съ давленіемъ постепенно ослабѣваетъ и при температурахъ выше 50⁰—60⁰ коэффиціенты тепловаго расширенія воды уже наоборотъ уменьшаются при увеличеніи давленія. Авторъ полагаетъ, что температура перехода отъ увеличенія коэффиціента расширенія подъ вліяніемъ повышенія наружнаго давленія къ уменьшенію не будетъ одинаковой для всѣхъ давленій и что эта перемѣна будетъ происходить при температурахъ тѣмъ болѣе низкихъ, чѣмъ выше давленіе [1]).

Изъ выше изложеннаго побѣга изобаръ воды, представляющихъ расходящійся отъ точки 0⁰ пучекъ кривыхъ, которыя при 125⁰ снова пересѣкаются между собой [2]), слѣдуетъ, что касательныя къ этимъ кривымъ должны стать при нѣкоторой температурѣ между 0⁰ и 125⁰ параллельными другъ къ другу, или что коэффиціенты тепловаго расширенія воды подъ различными давленіями становятся при этой температурѣ равными между собой, имѣя при всѣхъ другихъ температурахъ въ этомъ интервалѣ величины отличныя другъ отъ друга. Мы встрѣчаемъ стало быть у изобаръ воды то-же явленіе, которое мы уже видѣли выше у водныхъ растворовъ.

На параллелизмъ этихъ явленій, свидѣтельствующій опять таки о томъ, что растворы показываютъ тѣ-же явленія какъ ихъ чистый растворитель подъ увеличеннымъ давленіемъ, обратилъ вниманіе Г. Г. Тамманъ. Найдя, что температура равенства коэффиціентовъ тепловаго расширенія для всѣхъ изобаръ воды отъ 1 атм. до 1000 атм. одинакова и равна 55⁰, Г. Г. Тамманъ говоритъ, что водные растворы, у которыхъ ΔK не зависитъ отъ температуры, должны имѣть ту-же температуру равенства коэфф. расширенія и что, если ΔK растворовъ увеличивается съ температурой, температура равенства коэффиціентовъ теплового расширенія этихъ растворовъ должна принижаться, а также и наоборотъ [3]).

Для изслѣдованныхъ мною растворовъ я уже выше [4]) установилъ температуры максимума Δv или равенства коэффиціентовъ теплового расширенія. Чтобы возможно точно установить эту температуру также для изобаръ воды, я поступилъ совершенно такимъ-же образомъ, какъ это уже описано мною у растворовъ, построилъ въ прежнемъ масштабѣ кривыя для Δv, полученныхъ вычитаніемъ данныхъ Amagat объемовъ воды подъ давленіемъ 1 атм. изъ его объемовъ воды подъ давленіемъ 100, 300, 500, 700 и 900 атм.; на этихъ кривыхъ были затѣмъ отчитаны температуры максимума Δv. Въ діаграммѣ X, гдѣ даны кривыя Δv растворовъ, изображено также положеніе этихъ кривыхъ Δv для воды линіями, отмѣченными поперечными черточками.

1) Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 553.
2) См. стр. 87 и діагр. XI.
3) Zeitschrift für physikal. Chemie XIII (1894), p. 182—183.
4) См. табл. № LVII и стр. 76 и 77.

Въ таблицѣ № LXXVI сопоставлены полученныя указаннымъ образомъ и выраженныя въ единицахъ пятаго десятичнаго знака значенія Δv для температуръ отъ 30 до 80°. Послѣдній столбецъ этой таблицы содержитъ отчитанныя по кривымъ температуры максимума Δv, которыя, какъ видно, колеблются неправильно въ ту и другую сторону около средняго значенія 50.3°. Этотъ результатъ подтверждаетъ положеніе Г. Г. Таммана, что температура равенства коэффиціентовъ теплового расширенія воды подъ различными давленіями для всѣхъ изобаръ ея (отъ 1 до 1000 атм.) одинакова; но полученное мною числовое значеніе этой температуры, равное 50°, значительно ниже значенія, даннаго Г. Г. Тамманомъ (55°).

Табл. № LXXVI.

Значенія Δv изобаръ воды и температуръ максимума Δv.

Обознач. изобары въ атм.	30°	40°	50°	60°	70°	80°	Максимумъ Δv при:
100	52	63	63	58	51	43	50.5°
300	179	212	195	186	159	132	48.5°
500	271	308	317	310	279	282	50.0°
700	361	405	420	409	378	312	50.5°
900	440	494	512	504	464	397	52.0°

Средняя температура максимума $\Delta v = t_{max.} = 50.3°$

Сравнивая $t_{max.}$ для изобаръ воды съ $t_{max.}$ для изслѣдованныхъ мною растворовъ (табл. № LVII), мы видимъ во первыхъ, что, согласно съ положеніемъ Г. Г. Таммана, $t_{max.}$ для растворовъ KCl, K_2SO_4, CH_3COONa, $C_{12}H_{22}O_{11}$ и $CO(NH_2)_2$, для которыхъ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} < 0$, лежатъ выше 50°, наоборотъ для растворовъ $MgSO_4$ и $LiCl$ эта температура лежитъ ниже 50° и ихъ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} > 0$. Далѣе, мы видѣли, что абсолютная величина $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ всюду увеличивается съ концентраціей раствора; поэтому нужно ожидать, что уклоненіе температуры $t_{max.}$ растворовъ отъ 50° будетъ увеличиваться съ концентраціей растворовъ. Этому отвѣчаютъ растворы $MgSO_4$ и $LiCl$ съ положительнымъ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$, у которыхъ $t_{max.}$ съ повышеніемъ концентраціи все болѣе понижается, и растворъ CH_3COONa съ отрицательнымъ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$, у котораго эта температура повышается съ концентраціей; но у растворовъ KCl, K_2SO_4 и $C_{12}H_{22}O_{11}$, $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ которыхъ тоже отрицательное, погрѣшности не только скрываютъ это, вѣроятно небольшое, повышеніе температуры максимума Δv, но даже вызываютъ уменьшеніе этой температуры съ повышеніемъ концентраціи. Слѣдуетъ однако указать на то, что максимальныя уклоненія температуры максимума Δv изобаръ воды отъ ариометической средней, какъ не-

трудно видѣть изъ табл. LXXVI, составляютъ -1.8^0 и $+1.7^0$ и что такъ-же велики наибольшія видимыя приниженія этой температуры съ повышеніемъ концентраціи у растворовъ KCl и K_2SO_4; только у раствора $C_{12}H_{22}O_{11}$ это приниженіе раза въ три больше. Для растворовъ LiCl, CH_3COONa и $MgSO_4$ характеръ уклоненій не подлежитъ сомнѣнію. Такимъ образомъ заключеніе, сдѣланное на стр. 77, что температура равенства коэффиціентовъ теплового расширенія растворовъ и воды принижается съ повышеніемъ концентраціи раствора, правильно только для растворовъ съ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} > 0$. Растворы CH_3COONa, представлявшіе тамъ (стр. 78) исключеніе, оказываются теперь отвѣчающими требованію теоріи.

Въ виду этой ошибочности полученныхъ графическимъ путемъ температуръ равенства для коэффиціентовъ теплового расширенія растворовъ и воды, дальнѣйшихъ выводовъ относительно связи между этой температурой и величиной $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ сдѣлать невозможно. Сюда присоединяется еще и то обстоятельство, что какъ разъ для тѣхъ растворовъ, для которыхъ найденная температура этого равенства коэффиціентовъ расширенія заслуживаетъ наибольшаго довѣрія, т. е. гдѣ $t_{max.}$ наиболѣе ясно выражено, случайно величины $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ шатки, какъ напр. для № 8, 24, 35; для растворовъ LiCl наоборотъ, $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ заслуживаютъ болѣе довѣрія, но значенія $t_{max.}$ (см. табл. № LVII) весьма ненадежны.

Для отисканія соотношенія между температурами пересѣченія объемныхъ кривыхъ растворовъ LiCl различной концентраціи съ изобарами воды [1]) и величинами $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$, добытый мною матеріалъ недостаточенъ. Отмѣчу здѣсь еще только слѣдующее: По постулату Г. Г. Таммана кривыя растворовъ, ΔK которыхъ увеличивается съ температурой, должны пересѣкать изобару воды давленія 1 атм. при температурахъ ниже 125^0 [2]); мною найдено, что эти температуры пересѣченія для кривыхъ LiCl лежатъ между 70 и 80^0 [3]), что согласно съ этимъ требованіемъ а также результатомъ наблюденій Gerlach'a [4]); кромѣ того оказалось, что эти температуры пересѣченія понижаются съ возрастающей концентраціей [5]), а это теперь нужно ожидать, потому что абсолютныя величины $+\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ растворовъ LiCl возрастаютъ съ концентраціей.

---

1) См. стр. 78.
2) Zeitschr. f. physikal. Chemie XIII (1894), p. 182 и XVI (1895), p. 659.
3) См. точнѣе стр. 78.
4) Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen. Freiberg 1859.
5) См. стр. 78.

Приведенныя уже выше[1]) данныя Bremer'а для температуръ пересѣченія кривыхъ расширенія растворовъ $CaCl_2$, Na_2CO_3, и $MgCl_2$ между собой не могутъ быть слѣдовательно равными для растворовъ различной концентраціи[2]), а должны бы, если абсолютная величина $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ и у нихъ возрастаетъ съ концентраціей, для растворовъ $CaCl_2$ и $MgCl_2$, которыхъ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} > 0$, уменьшаться, а для раствововъ Na_2CO_3 съ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} < 0$ возрастать съ увеличеніемъ концентраціи раствора. Очень сильныя колебанія чиселъ Bremer'а не допускаютъ однако никакого заключенія.

Главные результаты настоящей работы слѣдующіе:

1) Подчислено интерполяціонное выраженіе четвертой степени для тепловаго расширенія воды отъ 30 до 80^0 и даны объемы воды для каждаго градуса въ этихъ предѣлахъ температуры (табл. № IV).

2) Опредѣлено дилатометрическимъ путемъ тепловое расширеніе сорока водныхъ растворовъ KCl, K_2SO_4, $MgSO_4$, CH_3COONa, $LiCl$, тростниковаго сахара и мочевины между 30 и 80^0 (табл. № IX—XLVIII) и графическимъ путемъ получены на основаніи этихъ опредѣленій объемы растворовъ для каждаго второго градуса (табл. № XLIX—LV).

3) Измѣнена формула, дающая значенія ΔK въ зависимости отъ приниженія температуры максимальной плотности воды при раствореніи въ послѣдней другихъ тѣлъ.

4) Вычислены для изслѣдованныхъ растворовъ измѣненія ΔK при повышеніи температуры, или коэфф. $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ (табл. LXIX—LXXV) и найдено, что у растворовъ KCl, K_2SO_4, сахара, CH_3COONa и мочевины ΔK съ повышеніемъ температуры уменьшается и при томъ у растворовъ первыхъ трехъ тѣлъ пропорціонально повышенію температуры, а у двухъ послѣднихъ уменьшеніе ΔK происходитъ быстрѣе увеличенія температуры; у растворовъ $LiCl$ ΔK увеличивается съ повышеніемъ температуры и при томъ быстрѣе, чѣмъ возрастаетъ температура. Наконецъ $MgSO_4$ показываетъ при повышеніи температуры въ растворахъ малыхъ концентрацій уменьшающееся ΔK, а въ растворахъ бóльшихъ концентраціи возрастающее ΔK.

5) При помощи полученныхъ температурныхъ коэффиціентовъ ΔK и значеній послѣдняго при 0^0 замѣнены ложныя значенія ΔK, получаемыя изъ изобаръ

---

1) См. стр. 38.

2) Сравни сказанное о взаимномъ пересѣченіи кривыхъ растворовъ $LiCl$ на стр. 78.

воды, исправленными значеніями ΔK для растворовъ KCl, K_2SO_4, $LiCl$ и сахара (табл. № LX-B, LXI-B, LXIV-B и LXV-B).

6) Абсолютная величина коэффиціента $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ найдена для растворовъ KCl, K_2SO_4 и сахара близко пропорціональной концентраціи растворовъ.

7) Температура, при которой коэффиціенты теплового расширенія воды подъ различными давленіями приравниваются, установлена графическимъ путемъ равной 50^0.

8) Слѣдствію, вытекающему изъ зависимости коэффиціентовъ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ отъ концентраціи растворовъ и состоящему въ томъ, что температура приравниванія коэффиціентовъ теплового расширенія растворовъ и воды должна съ повышеніемъ концентраціи растворовъ принижаться, если $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} > 0$, и наоборотъ повышаться, если $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} < 0$, отвѣчаютъ растворы $LiCl$, $MgSO_4$ и CH_3COONa; противорѣчатъ этому, вѣроятно вслѣдствіе погрѣшностей, растворы KCl, K_2SO_4 и сахара.

Въ заключеніе высказываю искреннюю благодарность профессору Г. Г. Тамману, по предложенію и совѣту котораго мною была предпринята настоящая работа.

Обществу Естествоиспытателей при Имп. Юрьевскомъ университетѣ приношу благодарность за отпечатаніе этой работы въ „Трудахъ“ его.

Юрьевъ (Дерптъ), химическая лабораторія университета, Апрѣль 1904 г.

Referat.

Vorstehende Arbeit wurde unternommen, um an wässerigen Lösungen die Temperatur-Coëfficienten der ΔK, d. h. des Binnendruck-Zuwachses gegenüber dem Binnendruck (K) in reinem Wasser, zu bestimmen. Zur Beschaffung des hierzu erforderlichen genaueren Beobachtungs-Materials über Wärmeausdehnung von wässerigen Lösungen im Temperatur-Intervall 30—100^0 wurde dilatometrisch die thermische Ausdehnung an 40 Lösungen von KCl, K_2SO_4, $MgSO_4$, LiCl, CH_3COONa, Rohrzucker und Harnstoff gemessen. Die Concentrationen der Lösungen betrugen aufsteigend von nahe 0.01 bis ca. 1 oder 2 Gramm-Molekel in 1000 gr. Wasser. Technische Schwierigkeiten bei der Construction eines besonderen Dampfthermostaten, welcher die Temperatur etwa $^1/_2$ Stunde bis auf 0.01^0 constant halten sollte, zwangen den Verfasser das vorgesehene Temperatur-Intervall nachträglich auf 30—80^0 zu beschränken. Ein in $^1/_{10}{}^0$ geteiltes, kalibriertes, in seinen Angaben corrigiertes und mit dem Gasthermometer verglichenes Einschlussthermometer von R. Füss diente zur Temperaturmessung. Die Dilatometer waren mit Quecksilber ausgewogen, kalibriert uud mit allen erforderlichen Correctionen versehen. Alle Ablesungen wurden mittelst eines Fernrohres ausgeführt. Aus den gemessenen Volumina (Tabellen № IX bis XLVIII) wurden durch graphische Interpolation in grossem Massstabe die Volumina der Lösungen für jeden 2-ten Grad zwischen den Temperaturen 30—80^0 (5 Decimalen, bei $0^0 = 1$) abgeleitet (Tabellen № XLIX bis LV). Die Fehler der so erhaltenen Volumina werden auf 2, höchstens 3 Einheiten der fünften Decimale geschätzt.

Für die Wärmeausdehnung des Wassers, welche in derselben Weise schon früher gemessen worden war, wurde eine Interpolationsgleichung vom 4-ten Grade berechnet, mit deren Hilfe die Wasservolumina zwischen 30 und 80^0 für jeden Grad mit 5 Decimalen (bei $0^0 = 1$) ermittelt wurden (Tabelle № IV). Ferner sind noch die Temperaturen, bei welchen die Ausdehnungs-Coëfficienten der verschiedenen Lösungen und des Wassers einander gleich werden, graphisch festgestellt worden (Tabelle № LVII).

Die hauptsächlichen Resultate des zweiten Teiles der Abhandlung sind folgende:

1) Es wurde die Formel, welche es gestattet, die ΔK-Werte in Abhängigkeit von der Erniedrigung der Temperatur der maximalen Dichte des Wassers beim Auflösen in demselben anderer Körper zu berechnen, geändert.

2) Die Berechnung der Veränderung des ΔK mit steigender Temperatur für die untersuchten Lösungen (Tabellen № LXIX bis LXXV) ergab, dass bei Lösungen von KCl, K_2SO_4, Rohrzucker, CH_3COONa und Harnstoff ΔK mit steigender Temperatur abnimmt; diese Abnahme erfolgt bei Lösungen der drei ersten Körper proportional dem Temperaturanstieg, während die Lösungen der beiden letzten Körper eine schnellere Abnahme des ΔK aufweisen. Lösungen von LiCl haben ein mit der Temperatur ansteigendes ΔK, wobei der Anstieg des letzteren rascher erfolgt als derjenige der Temperatur. Endlich zeigen verdünnte Lösungen von $MgSO_4$ ein mit steigender Temperatur fallendes, concentriertere dagegen wachsendes ΔK.

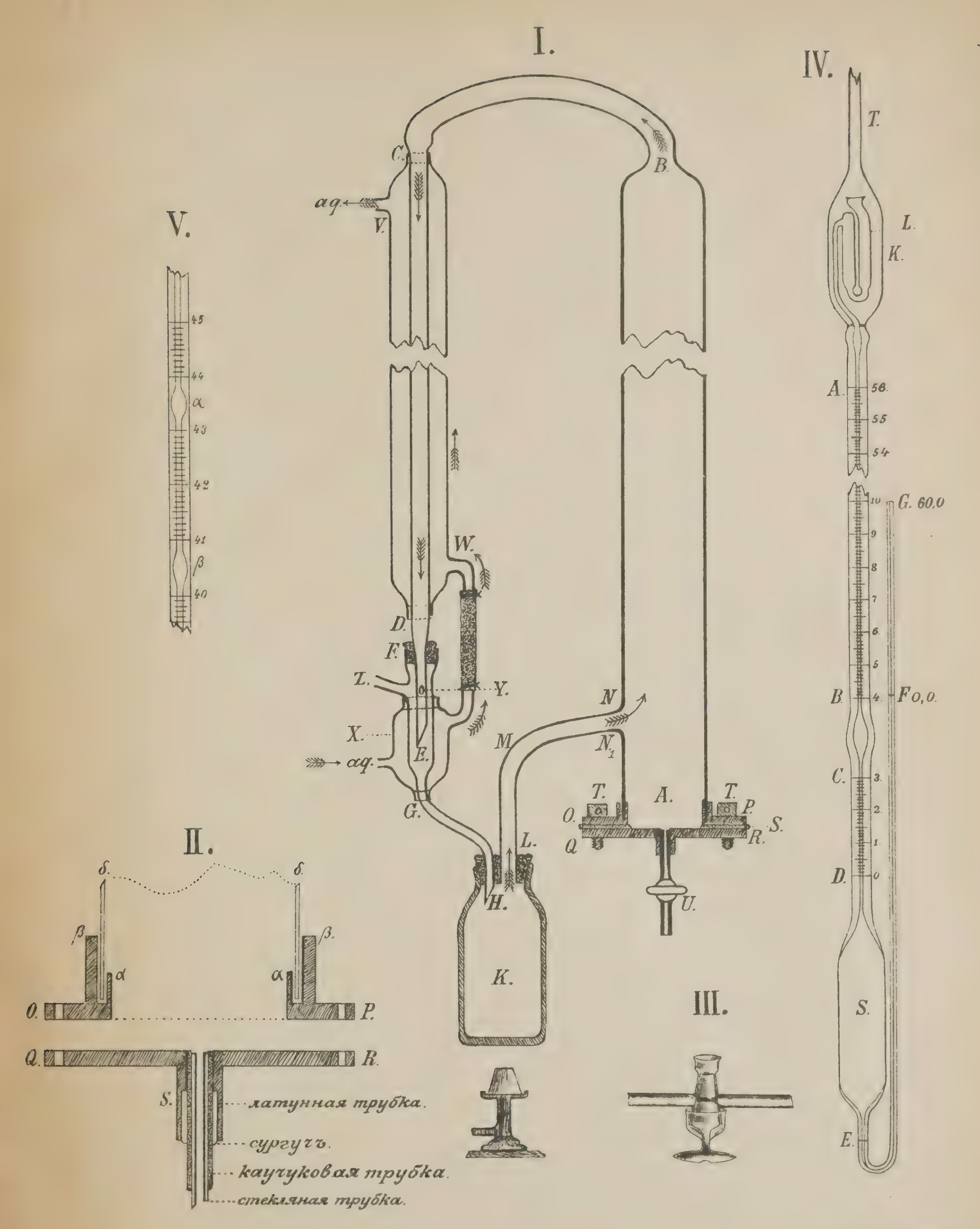
3) Es wurden die falschen ΔK-Werte, welche sich, wenn ΔK mit der Temperatur veränderlich ist, aus den Isobaren des Wassers ergeben, mit Hilfe der erhaltenen Temperatur-Coëfficienten der ΔK und der Werte der letzteren bei 0^0 durch corrigierte Werte ersetzt für die Lösungen von KCl, K_2SO_4, LiCl und $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Tabellen № LX-B, LXI-B, LXIV-B und LXV-B).

4) Die absolute Grösse des Coëfficienten $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$ ergab sich für Lösungen von KCl, K_2SO_4 und $C_{12}H_{22}O_{11}$ nahe proportional der Concentration.

5) Die Temperatur, bei welcher die thermischen Ausdehnungs-Coëfficienten des Wassers unter verschiedenen äusseren Drucken gleich werden, ist graphisch zu 50^0 gefunden worden.

6) Dem aus der Abhängigkeit der Coëfficienten $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$ von der Concentration gezogenen Schluss, dass die Temperatur des Gleichwerdens der thermischen Ausdehnungs-Coëfficienten der Lösungen und des Wassers beim Steigen der Concentration erniedrigt werden muss, wenn $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t} > 0$, und umgekehrt erhöht, wenn $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t} < 0$, entsprechen die Lösungen von LiCl, CH_3COONa und $MgSO_4$; demselben widersprechen die Lösungen von KCl, K_2SO_4 und $C_{12}H_{22}O_{11}$, was vermutlich von Fehlern herrührt.

Jurjeff (Dorpat), chemisches Universitätslaboratorium, im April 1904.



E·Berthelson, Jurjew



N.
T.
R.
k_1
F_1
F_2
A.
k.
B.
A.
L.
N.

VI.

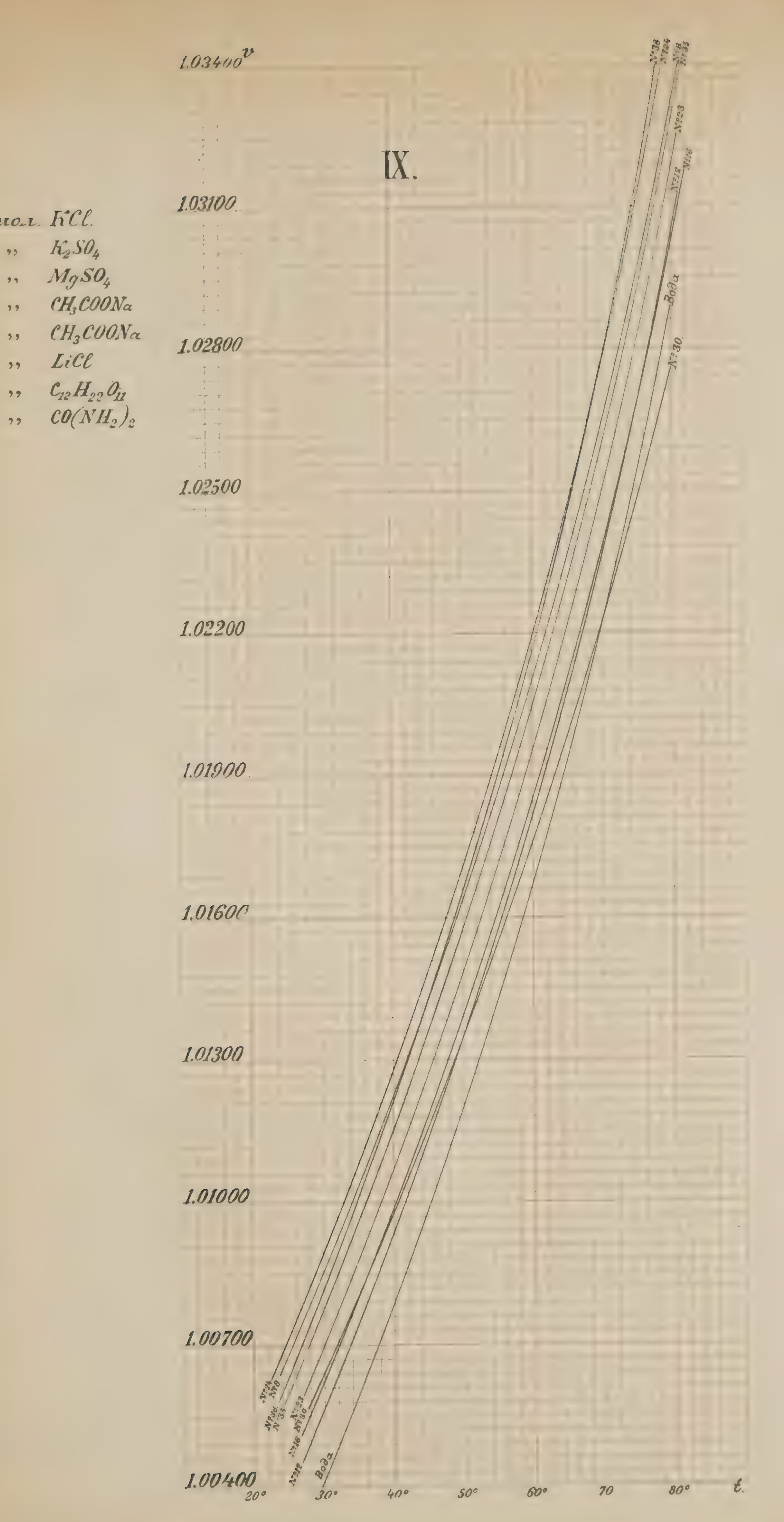
B.
E.
C.
b.
F.
A.
D.

VIII.

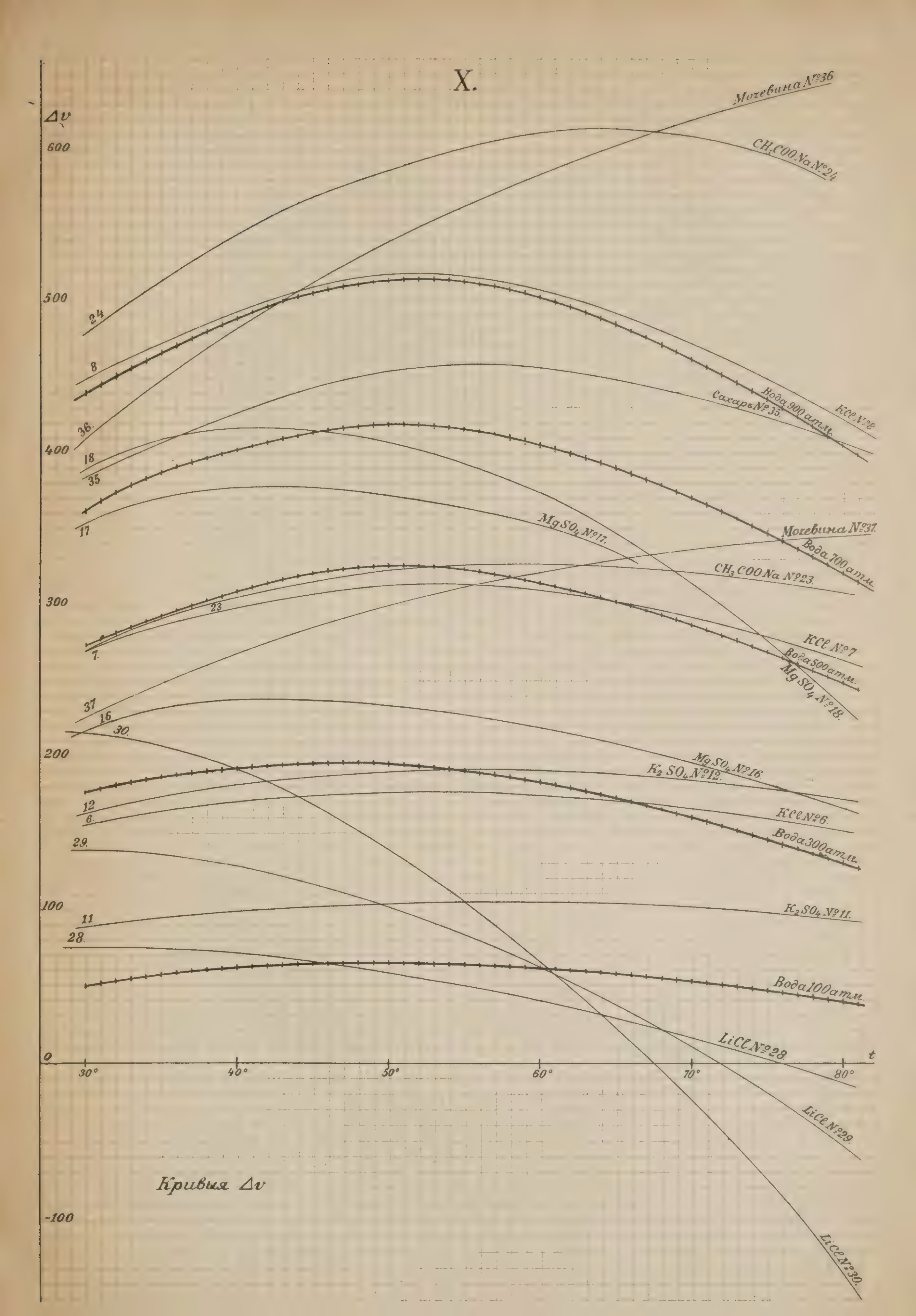
d.
f.
a.
e.
C.
A.
b.
B.

E·BERTHELSON, JURJEW

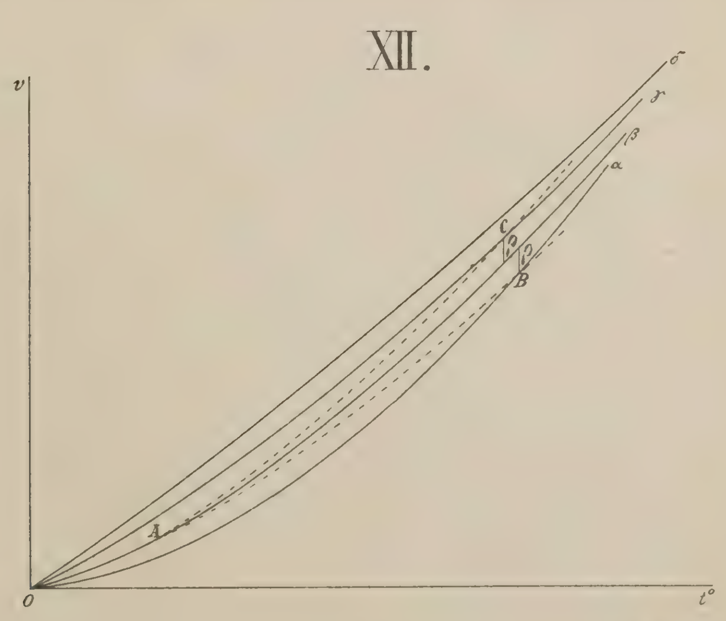
№ 8 n = 2.1117 гр.-мол. KCl.
,, 12 ,, = 0.2051 ,, ,, K_2SO_4
,, 16 ,, = 0.4958 ,, ,, $MgSO_4$
,, 23 ,, = 0.9289 ,, ,, CH_3COONa
,, 24 ,, = 1.9987 ,, ,, CH_3COONa
,, 30 ,, = 2.5497 ,, ,, $LiCl$
,, 35 ,, = 1.157 ,, ,, $C_{12}H_{22}O_{11}$
,, 35 ,, = 2.08 ,, ,, $CO(NH_2)_2$



Лит. Э. Бертельсона, Юрьевъ.

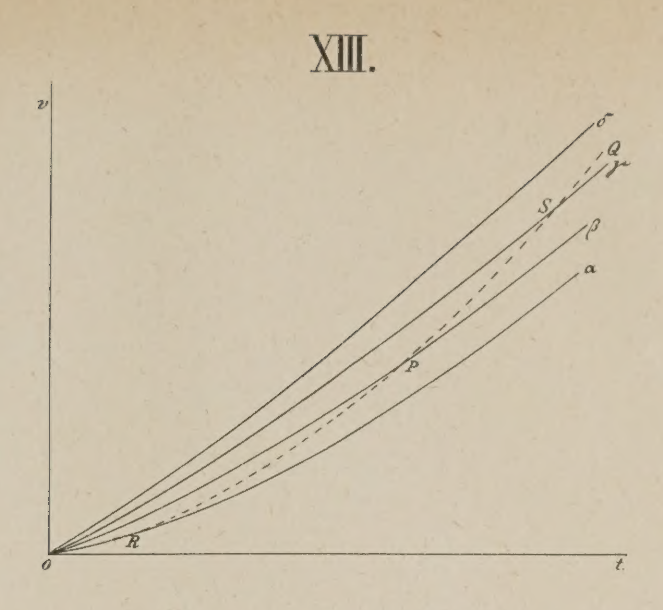

X.
Δv
600
500
400
300
200
100
0
-100
t
30°
40°
50°
60°
70°
80°
Мочевина №36
CH₃COONa №24
24
8
36.
18
35
17.
Вода 900 атм.
Сахаръ № 35.
KCl №8
MgSO₄ №17.
Мочевина №37.
Вода 700 атм.
CH₃COONa №23.
23
7.
KCl №7.
Вода 500 атм.
MgSO₄ №18.
37
16
30.
MgSO₄ №16
K₂SO₄ №12.
12
6.
KCl №6.
Вода 300 атм.
29.
11
K₂SO₄ №11.
28.
Вода 100 атм.
LiCl №28
LiCl №29.
LiCl №30.
Кривыя Δv

XI.

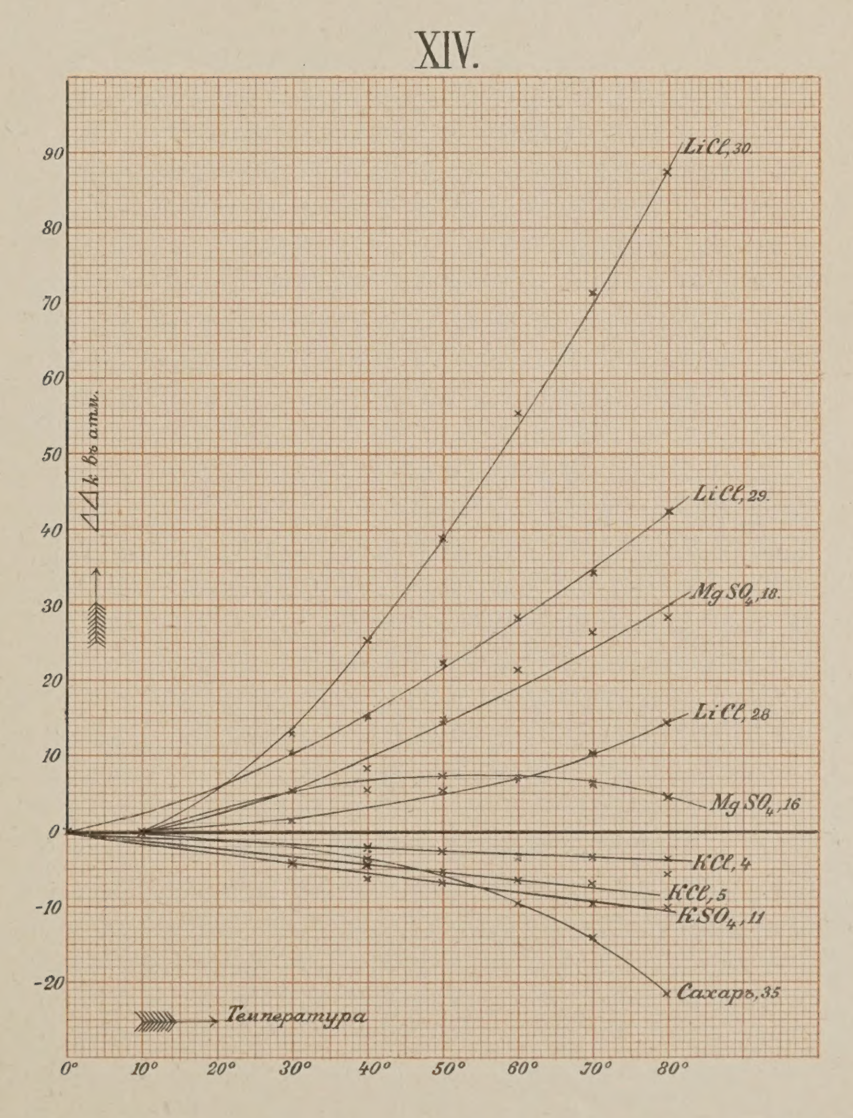


Лит. Э. [illegible], Юрьевъ

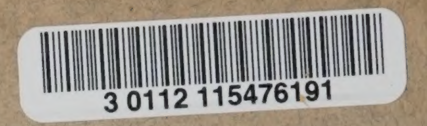
XIII.



XIV.



Лит. Э. Бергельсонъ, Юрьевъ.


3 0112 115476191